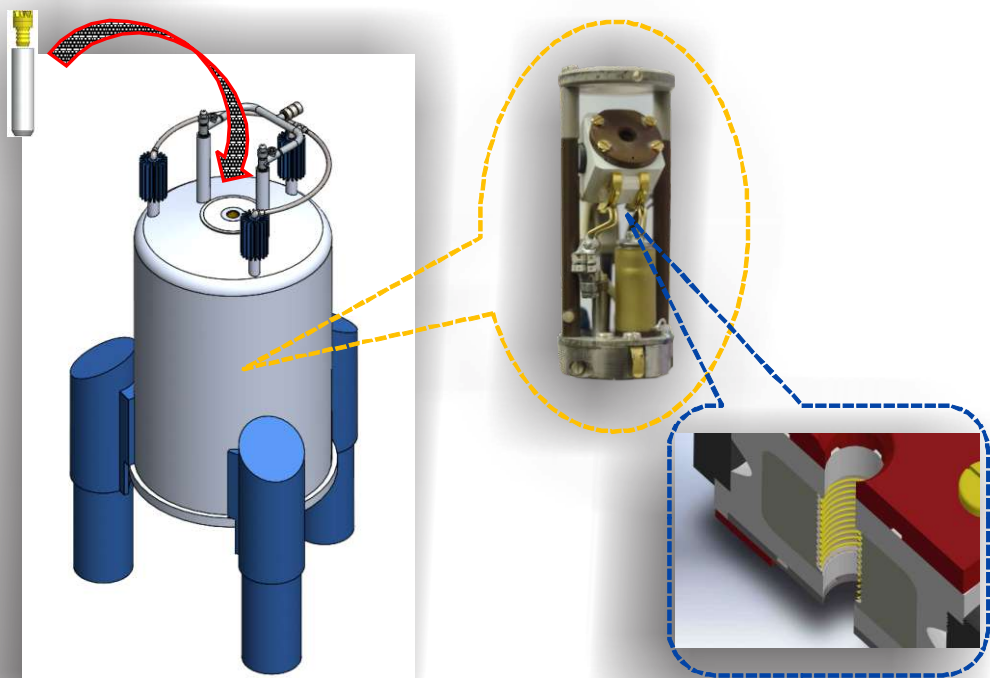


Flaviu Turcu

# Experimente de bază în spectroscopia RMN a sistemelor solide

Vol. I



Presă Universitară Clujeană

**FLAVIU TURCU**

**EXPERIMENTE DE BAZĂ ÎN SPECTROSCOPIA RMN**

**A SISTEMELOR SOLIDE**

**VOLUMUL I**



**FLAVIU TURCU**

**EXPERIMENTE DE BAZĂ ÎN SPECTROSCOPIA RMN  
A SISTEMELOR SOLIDE**

**VOL. I**





**FLAVIU TURCU**

**EXPERIMENTE DE BAZĂ  
ÎN SPECTROSCOPIA RMN  
A SISTEMELOR SOLIDE**

**VOL. I**

**PRESA UNIVERSITARĂ CLUJEANĂ**

**2017**

*Referenți științifici:*

Prof. dr. Simion Simon

Conf. dr. ing. Vasile Miclăuș

ISBN: 978-606-37-0122-1

ISBN vol. I: 978-606-37-0123-8

© 2017 Autorul volumului. Toate drepturile rezervate. Reproducerea integrală sau parțială a textului, prin orice mijloace, fără acordul autorului, este interzisă și se pedepsește conform legii.

Tehnoredactare computerizată: Alexandru Cobzaș

**Universitatea Babeș-Bolyai**

**Presa Universitară Clujeană**

Director: Codruța Săcelean

Str. Hasdeu nr. 51

400371 Cluj-Napoca, România

Tel./fax: (+40)-264-597.401

E-mail: [editura@editura.ubbcluj.ro](mailto:editura@editura.ubbcluj.ro)

<http://www.editura.ubbcluj.ro>

# Cuprins

Introducere .....	5
Spectrometrul RMN .....	11
Experimente preparatorii.....	23
Experimente RMN de calibrare a secvențelor de pulsuri.....	47
Anexe.....	61



# Introducere

## MOTTO:

*“The important thing in science is not so much to obtain new facts as to discover new ways of thinking about them.”*

Sir William Bragg (1862 – 1942)

## Origini

Fenomenul de rezonanță magnetică nucleară (RMN) a fost descoperit și comunicat, concomitent, de către Felix Bloch (Universitatea Stanford) și Edward Millis Purcell (Universitatea Harvard), în anul 1945. Rezultatele au fost prezentate în anul 1946 [1, 2] iar, pentru munca lor de pionierat, cei doi au primit premiul Nobel pentru Fizică în anul 1952 [3].

Anterior acestor descoperiri, trebuie menționat că au fost aduse contribuții semnificative în domeniul RMN, contribuții pentru care au primit Premiul Nobel pentru Fizică, de către Peter Zeeman (1902) [4] și Isador Rabi (1944) [5]. Primul a observat că liniile spectrale se despică în cazul prezenței unui câmp magnetic aplicat (fenomen care îi poartă numele), iar Rabi a dezvoltat o metodă de rezonanță pentru determinarea proprietăților magnetice ale nucleelor atomice.

Purcell și Bloch au observat capacitatea nucleelor de a absorbi energia RF, în cazul plasării atomilor în câmp magnetic, atunci când undele radio sunt la o frecvență specifică fiecărui tip de nucleu. În mod independent, ambele experimente au dovedit faptul că câmpul magnetic la care nucleele rezonază depinde de fiecare nucleu investigat.

Încă de la momentul apariției și dezvoltării acestei metode, atenția a fost îndreptată asupra investigării prin spectroscopie RMN atât a compușilor aflați în stare solidă cât și a celor în stare lichidă. Dacă grupul condus de profesorul Purcell a comunicat (*PRL* 69, pg. 37, 1946) rezultatele obținute pentru un compus solid, grupul condus de profesorul Bloch a comunicat (*PRL* 69, 127, 1946) rezultate obținute pentru un compus lichid.

La scurt timp după descoperirea fenomenului, a început „întrecerea” pentru obținerea celei mai exacte măsurători a frecvenței de rezonanță a izotopului  $^1\text{H}$  (proton) al hidrogenului. Aproape concomitent, grupurile de cercetătorii și-au îndreptat atenția și înspre investigarea altor atomi.

Deceniile cinci și șase ale secolului trecut au fost cele mai efervescente în istoria relativ scurtă a fenomenului RMN, perioada în care au fost fundamentate aspectele teoretice și practice.

Trebuie obligatoriu menționate două momente foarte importante în dezvoltarea tehnologică, trecerea de la scanarea în undă continuă (*Continuous Wave – CW*) la scanarea cu pulsuri puternice de radio-frecvență (*Radio Frequency Pulses – RF puls*) [6] și aplicarea Transformatei Fourier (*Fourier Transform – FT*) [7]. Tehnica de obținere a spectrelor RMN

utilizând pulsurile RF a fost fundamentată teoretic și propusă pentru prima dată de către fizicianul Erwin Hahn în anul 1950.

Weston Anderson și Richard Ernst au propus utilizarea transformatei Fourier în spectroscopia RMN în anul 1965. La acel moment, cei doi făceau parte din Varian Associates, una dintre primele companii high-tech din Silicon Valley și cel mai mare furnizor de echipamente RMN la nivel global. Poziție care a fost deținută de către această companie pentru mai mult de o jumătate de secol.

Un alt moment de salt tehnologic a fost apariția spectroscopiei RMN bidimensionale. În anul 1971 profesorul Jean Jeener fundamentează teoretic iar Richard Ernst dezvoltă instrumentația necesară și obține primul spectru bidimensional, apoi, începând cu anul 1974, spectre tridimensionale [8]. Pentru contribuțiile sale la dezvoltarea domeniului, Richard Ernst primește premiul Nobel pentru Chimie în anul 1991 [9].

Aceste salturi tehnologice au permis dezvoltarea instrumentației dedicate spectroscopiei RMN la nivelul atins astăzi, precum și fundamentarea teoretică și dezvoltarea instrumentației tehnice care a condus la nașterea imagisticii prin rezonanță magnetică nucleară (IRM).

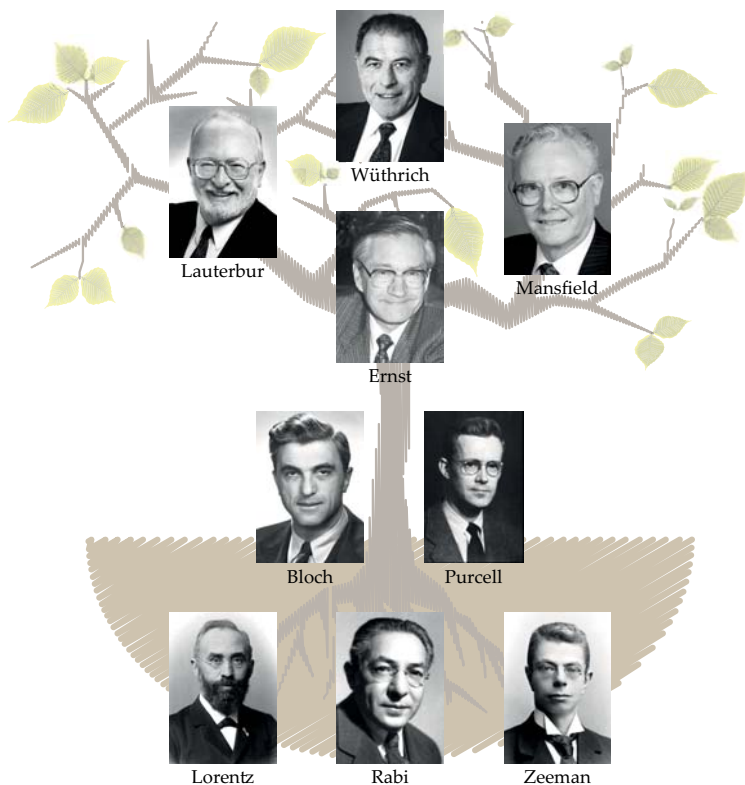


Figura 1. Laureatii Nobel din domeniul Rezonanței Magnetice.

Imagistica prin rezonanță magnetică nucleară, cunoscută datorită aplicației sale clinice și sub denumirea simplificată de imagistică prin rezonanță magnetică (IRM), prinde contur pentru prima dată în anul 1973, în luna Martie, când profesorul Paul C. Lauterbur

de la Universitatea SUNY Sonty Brook comunică rezultatele [10] inițiate în anul 1971 privind o imagine bidimensională. La sfârșitul anului 1973, în luna Noiembrie, Peter Mansfield împreună cu P.K. Grannell, descriu procesul prin care se pot obține imaginile RM [11]. De-a lungul anilor '70, profesorul Masfield a dezvoltat tehnica IRM care permite scanarea în secunde (în loc de ore) și obținerea imaginilor de rezoluție ridicată, numite Echo Planar Imaging (EPI) [12]. Pentru contribuțiile lor la dezvoltarea tehnicii de scanare non-invazivă IRMN, Lauterbur și Mansfield vor împărți premiul Nobel în Fiziologie și Medicină în anul 2003 [13].

Astfel, contribuțiile în domeniul rezonanței magnetice nucleare au atras decernarea premiilor Nobel pentru trei domenii diferite: pentru Fizică, pentru Chimie și pentru Fiziologie și Medicină.

Activitatea de cercetare și dezvoltare tehnologică din domeniul rezonanței magnetice nucleare a dus la apariția unor noi organizații economice (Varian Associates [14], Bruker [15], Chemagnetics [16]) sau deschiderea unor noi direcții în cazul organizațiilor existente (General Electric [17], Siemens [18], Philips [19], JEOL 20]). Aceste organizații comerciale, prin departamentele de cercetare și dezvoltare, au contribuit la extinderea capabilităților tehnicii și utilizarea acesteia la investigarea problemelor de natură biologică, chimică și fizică în diverse discipline științifice.

Mediul academic și de cercetare din România nu a rămas străin de acest domeniu fundamental al fizicii, primele investiții în infrastructura necesară spectroscopiei de Rezonanță Magnetică, la noi în țară, au avut loc la începutul anilor '60. Profesorul Ioan Ursu, reîntors dintr-un stagiu la Princeton University, pune bazele laboratoarelor de rezonanță magnetică la Facultatea de Fizică a Universității Babeș-Bolyai. În anul 1962 este instalat primul spectrometru de rezonanță paramagnetică nucleară (RPE) marca JEOL, iar în anul 1964 a fost instalat spectrometrul de rezonanță magnetică nucleară (RMN). Pornind de la dobândirea acestor echipamente și formarea unui grup de tineri entuziaști din jurul profesorului Ioan Ursu, interesul cercetătorilor față de spectroscopia RMN s-a răspândit și în alte zone ale țării.

Urmare a acestei perioade de pionierat, la Cluj, investițiile în infrastructura de cercetare necesară acestui domeniu s-au lăsat așteptate pentru aproape patru decenii, chiar dacă dezvoltările tehnologice în acest interval de timp au fost semnificative. S-a trecut de la tehnologia în undă continuă la aceea în impulsuri cu transformată Fourier și s-a renunțat la folosirea electro-magneților, fiind utilizați exclusiv magneții supraconductori.

În anul 2002, în cadrul Institutului de Fizică<sup>1</sup> aparținând Facultății de Fizică a Universității Babeș-Bolyai, este creat, de către profesorul Simion Simon, Centrul Național de Rezonanță Magnetică (CNRM). Conform proiectului inițial, finanțat de Guvernul României în cadrul unui proiect susținut de Banca Mondială, centrul a fost conceput ca o „Bază de Cercetare cu Utilizatori Multipli” (BCUM). În același an, spectrometrului RPE Adani în bandă X i se alătură și primul spectrometru RMN<sup>2</sup> dedicat investigării compuşilor în

<sup>1</sup> Începând cu anul 2007, Institutul de Fizică poartă numele întemeietorului său, profesorul Ioan Ursu.

<sup>2</sup> Din România.



stare solidă. Spectrometrul RMN produs de către compania Bruker este dotat cu un magnet supraconductor de 9,4 Tesla, și deținea, la acel moment, recordul de a fi sursa celui mai intens câmp magnetic folosit în activitățile de cercetare din România.

La începutul anului 2009 este instalat al doilea spectrometru RMN dedicat investigării sistemelor solide, Bruker Avance III, dotat cu un magnet supraconductor de 14,1 Tesla. Nivel care, după cunoștințele autorului, este și astăzi considerat ca având valoarea cea mai ridicată în ceea ce privește câmpul magnetic permanent generat de un sistem supraconductor RMN în România.

Investițiile în infrastructura CNRM au continuat, în anul 2012 a fost completată baza de echipamente necesare studiilor de rezonanță magnetică prin achiziția și instalarea primului scaner de Imagistică prin Rezonanță Magnetică (IRM) dedicat investigațiilor pre-clinice, primul de acest fel din România. Sistemul Bruker Biospec se bazează pe un magnet supraconductor orizontal care generează un câmp magnetic de 7,04 Tesla, are un gradient de 0,96T/m și un diametru activ de 160 mm.

Continuând tradiția studiilor doctorale care s-au folosit de infrastructura RPE și RMN existentă în cadrul Institutului de Fizică, autorul și-a început periplul în studiul rezonanței magnetice în anul 2002, începutul stagiului doctoral suprapunându-se peste momentul instalării spectrometrului RMN Bruker de 9,4 Tesla.

În cei 14 ani care s-au scurs de la acest moment am avut șansa și privilegiul să îmi îmbogățesc cunoștințele în complexul domeniu al rezonanței magnetice alăturându-mă unor grupuri de cercetare de prestigiu. Tradiția acestor centre, nu doar în domeniul spectroscopiei RMN ci și în dezvoltare tehnologică asociată echipamentelor de investigație, m-a ajutat să aprofundez cunoștințele în acest domeniu. Pentru ajutorul și efortul lor, în timpul stagiilor de scurtă sau mai lungă durată (în total aproape 5 ani), le sunt recunoscător.

Pentru că mă simt obligat, fără a avea pretenția unei prezentări exhaustive, încerc să-i enumăr pe cei care și-au pus amprenta asupra formării mele ca cercetător și RMN-ist: profesorul Arno Kentgens, inginerii Gerrit Jenssen și Jan van Os (Radboud University, Nijmegen, Olanda), Dr. Dominique Massiot (CNRS, Orleans, Franta), Dr. Jian Zhi Hu, Dr. David Hoyt și Jesse Sears (Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Statele Unite ale Americii). De asemenea, o prietenie specială m-a legat de Dr. Dinu Iuga și Dr. Ago Samoson, pe cei doi i-am întâlnit mai des, cu prilejul diverselor activități științifice sau de cercetare.

Nu în ultimul rând, doresc să-mi exprim recunoștința și să-i mulțumesc d-lui profesor Simion Simon care mi-a dat șansa să activez într-un domeniu incitant și dinamic, mi-a fost mentor, m-a susținut și m-a motivat în permanență pentru a pătrunde tainele unor domenii de cercetare, în mod special utilizând capacitățile Rezonanței Magnetice.

Conștient fiind de lipsa unui astfel de material didactic în România, care să prezinte instrumentația specifică spectroscopiei RMN și modul de operare al unui astfel de instrument complex în vederea investigațiilor de înaltă rezoluție, neajuns probabil determinat și de evoluția tehnologică permanentă atât a părții hardware cât și a software-ului aferent, am considerat necesară redactarea lui în vederea extinderii bazei de utilizatori ai infrastructurii CNRM.

Prezenta lucrare se adresează celor care doresc să utilizeze spectroscopia RMN pentru investigații structurale și de dinamică la nivel molecular, pentru compuși în stare solidă. În încercarea de a facilita utilizarea acestei tehnici de către studenții și cercetătorii de la noi din țară, prezentul material va parcurge etapele inițiale, absolut necesare pentru configurarea și calibrarea spectrometrului, dar și experimente complexe, necesare în vederea obținerii spectrelor RMN de înaltă rezoluție.

Flaviu Turcu,  
Cluj-Napoca 2016

## Bibliografie:

1. F. Bloch, W.W. Hansen, and M. Packard, Phys. Rev., 69, (1946), 127.
2. E.M. Purcell, H.C. Torrey, and R.V. Pound, Phys. Rev. 69, (1946), 37.
3. [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1952/](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1952/)
4. [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1902/](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1902/)
5. [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1944/](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1944/)
6. E.L. Hahn, Phys. Rev., 80, (1950), 580 – 594.
7. R.R. Ernst, W.A. Anderson, Rev. Sci. Instr., 37 (1), (1966), 93 – 102.
8. Aue, W. P., Bartholdi, E., and Ernst, R. R. (1976) "Two-dimensional spectroscopy. Application to nuclear magnetic resonance," Journal of Chemical Physics, 64: 2229 – 46.
9. [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1991/](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1991/)
10. P. Lauterbur, Nature 242, (1973), 190 – 191
11. Mansfield, P. & Grannell, P. K. NMR 'diffraction' in solids? J. Phys. C 6, L422–L426 (1973)
12. Mansfield P. Multi-planar image formation using NMR spin echoes. J Phys C: Solid State Phys 10, (1977) 55 – 58
13. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/medicine/laureates/2003/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/2003/)
14. <http://www.varianinc.com>
15. <https://www.bruker.com>
16. <https://www.agilent.com>
17. [http://www3.gehealthcare.com/en/Products/Categories/Magnetic\\_Resonance\\_Imaging](http://www3.gehealthcare.com/en/Products/Categories/Magnetic_Resonance_Imaging)
18. <https://usa.healthcare.siemens.com/magnetic-resonance-imaging>
19. <http://www.usa.philips.com/healthcare>
20. <http://www.jeol.co.jp/en/>

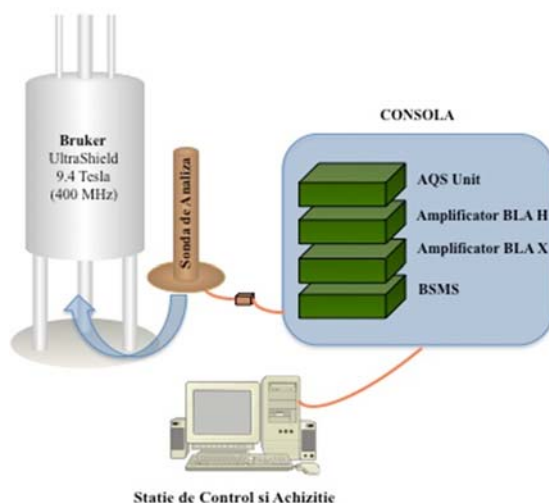


# Spectrometrul RMN

**NAȘTERE, DEZVOLTARE ȘI MATURIZARE.** Primul echipament de măsură comercial care folosea principiul rezonanței magnetice nucleare se numea Fluxometru Varian F6 și își făcea apariția pe piață în anul 1952. În peste șase decenii de dezvoltare teoretică și tehnologică, fiind folosit în multiple domenii, spectrometrul RMN a ajuns un echipament de o complexitate extremă. Astăzi spectrometrele comerciale disponibile beneficiază de câmpuri magnetice cu valori mai mari de 23,5 Tesla, au frecvențe de rotație a containerelor port-probă de peste 100 MHz și capabilități de investigare la temperatură și presiune variabile, dacă ar fi să enumerăm doar câteva din caracteristicile relevante în ceea ce privește performanțele.

Părțile componente, de bază, ale unui spectrometru RMN sunt magnetul, consola electronică responsabilă pentru generarea și achiziționarea semnalelor RF, sondele de analiză și stația de control și achiziție (figura 2.1.).

Pe lângă acestea, în funcție de particularitățile experimentale dorite, sunt necesare echipamente suplimentare, echipamente care vin să întregască performanțele de exploatare ale unui spectrometru RMN, iar în acest sens este util să amintim de unitatea de levitare și control pneumatic a rotației containerelor port probă (rotor) din sondele de analiză, precum și de sistemul de control al temperaturii. În acest capitol vor fi descrise aceste componente constructive și modul de funcționare integrat a ceea ce numim spectrometrul RMN.



**Figura 2.1.** Prezentare schematică a unui spectrometru RMN. Cele patru componente de bază ale unui astfel de echipament sunt: magnetul (a), consola RF (b), sonda de analiză (c) și stația de control (d).

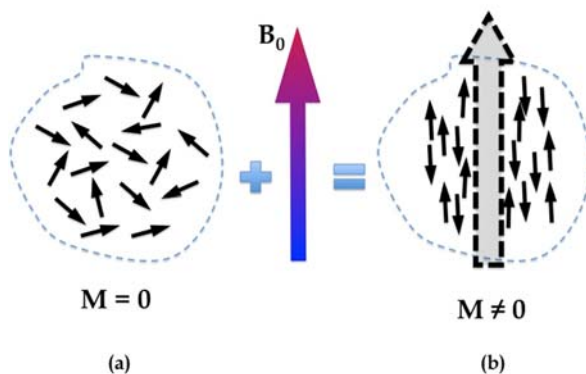
## Magnetul

Compușii analizați prin RMN prezintă, în general, caracter diamagnetic. În vederea generării, la nivelul acestor compuși, a unei magnetizări nete diferită de zero probele sunt plasate în câmp magnetic (figura 2.2.)

În acest fel se poate, pe mai departe, manipula din exterior această magnetizare în vederea obținerii relațiilor structurale și dinamice prezentate sub forma informațiilor spectroscopice sau imagistice.

Magnetul reprezintă un element esențial pentru spectroscopia RMN, de intensitatea și omogenitatea câmpului magnetic aplicat depinzând rezoluția și calitatea informațiilor obținute.

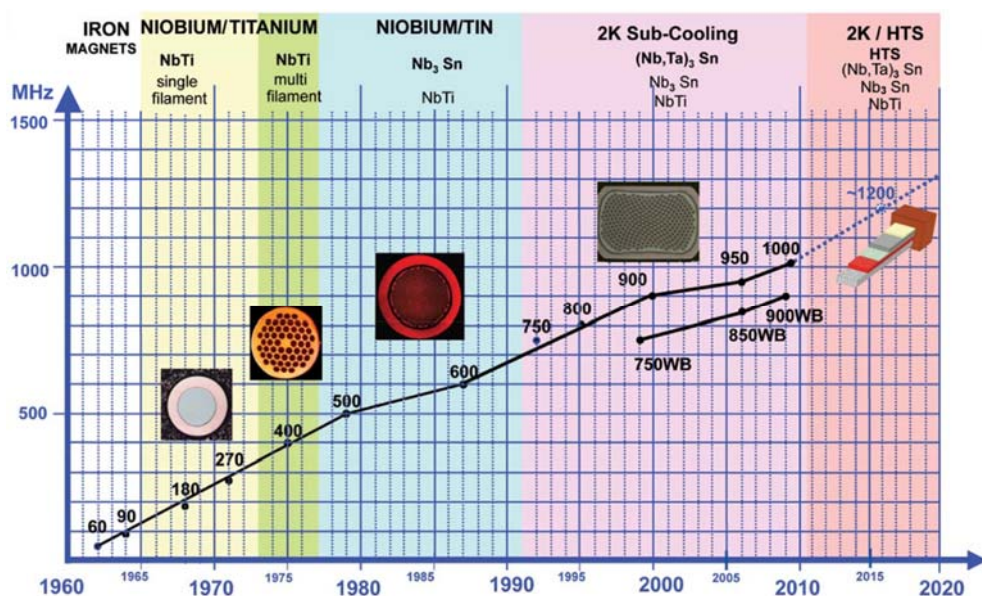
Dacă la începuturi spectrometrele RMN se bazau pe electromagneți (figura 2.3.) construiți pentru o utilizare generală, de la începutul deceniului șase al secolului trecut s-au construit magneți dedicați acestui tip de aparatură de investigație. Astfel, au fost adăugate sisteme de omogenizare a câmpului magnetic generat în jurul compușilor analizați, în scopul atingerii unei rezoluții cât mai ridicate.



**Figura 2.2.** Spinii nucleari dintr-un volum dat al unui material diamagnetic în câmp magnetic terestru (a) și respectiv în câmp magnetic aplicat (b).



**Figura 2.3.** Electromagnet cu poli cilindrici dispuși orizontal pentru spectrometru RMN.



**Figura 2.4.** Evoluția în timp a magneților dedicați spectrometrelor RMN [1]. Sunt prezentate valorile frecvenței de rezonanță ale izotopului  $^1\text{H}$  (frecvența de rezonanță  $^1\text{H}$  în câmp magnetic de 1 Tesla este de 42,5 MHz) pentru un magnet standard (diametru activ  $\Phi = 54$  mm) și pentru unul larg (diametru activ  $\Phi = 89$  mm). Imagine furnizată de Dr. Răzvan Teodorescu, Bruker Corporation, Billerica, SUA.

Odată cu introducerea magneților supraconductori, la începutul anilor '80, spectrometrelor RMN le-au fost adăugate și sisteme de stabilitate a driftului câmpului magnetic static. În figura 2.4. este prezentată evoluția în timp a caracteristicilor magneților supraconductori dedicați spectrometrelor RMN.

Magneții supraconductori dedicați rezonanței magnetice variază din punct de vedere constructiv. Ei pot fi clasificați în funcție de mai multe criterii, dintre cele mai importante enumerăm următoarele<sup>3</sup>:

- Diametrul activ<sup>4</sup> (fără sistemul de omogenizare magnetică):
  - 54 mm
  - 63 mm
  - 89 mm
  - 105 mm
- Temperatura la care operează bobina electromagnetică:

<sup>3</sup> Sisteme comerciale disponibile.

<sup>4</sup> În funcție de acest parametru, magneții se împart în patru clase de diametru: (a) standard, (b) intermediar, (c) larg, (d) extra larg.

- 4,2 Kelvin
- 2,2 Kelvin și mai jos
- Modul de construcție criogenică:
  - Dublu dewar (cu azot și respectiv heliu lichid)
  - Mono dewar (cu heliu lichid)

În figura 2.5 este prezentat în secțiune un magnet supraconductor vertical cu dublu dewar, fără sistem de refrigerare. Pentru ecranare termică, implicit pentru reducerea evaporării lichidelor criogenice, în interiorul carcasei magnetului și între vasele dewar sunt spații/camere vidate ( $1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-7}$  Pa).

Pentru omogenizarea câmpului magnetic generat de bobina electromagnetică principală (BEMP) există două sisteme de omogenizare magnetică. Primul sistem este compus din bobine supraconductoare plasate în jurul BEMP, în interiorul vasului dewar cu heliu, în timp ce al doilea sistem este format din bobine electromagnetice (rezistive). Acestea din urmă constituie sistemul de omogenizare la temperatura camerei și este plasat în interiorul părții active a magnetului. Astfel, diametrul disponibil pentru sondele de analiză este mai mic decât cel prezentat anterior. Ca exemplu, pentru cazul unui magnet cu diametru activ standard (54 mm), diametrul disponibil pentru sonda de analiză este de 42 – 45 mm.

Pentru menținerea acestor magneți energizați (alimentarea inițială cu energie electrică) este obligatoriu ca bobina supraconductoare să fie menținută tot timpul la o temperatură mai scăzută sau egală cu valoarea de 4,2 Kelvin (în funcție de modul constructiv al magnetului). În acest sens, periodic<sup>5</sup>, vasele dewar cu lichide criogenice sunt alimentate din exterior pentru a menține nivelul minim indicat de către producător.

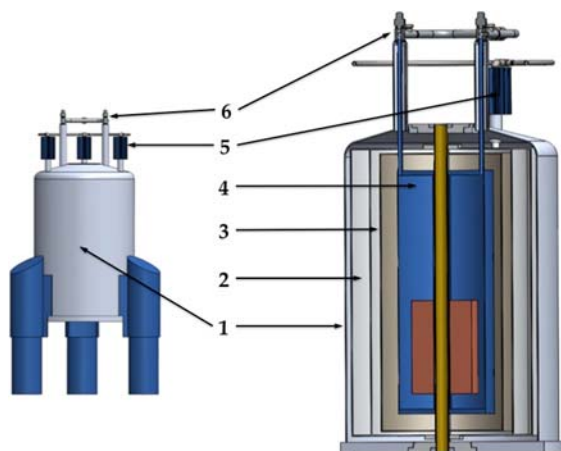
Cu excepția realimentării cu lichide criogenice, magnetul supraconductor aparținând spectrometrului RMN nu necesită alte intervenții în ceea ce privește mentenanța sa<sup>6</sup>.

Din punctul de vedere al câmpului magnetic pe care-l generează, magneții supraconductori dedicați spectroscopiei RMN, se împart în două clase: cu câmp magnetic scăzut (a) și cu câmp magnetic ridicat (b). Extremitatea superioară a celei din urmă fiind numită și clasa magneților cu câmp magnetic ultra ridicat (tabelul 1). Limita dintre cele două clase mari nu a fost tot timpul aceeași. Ea se modifică odată cu introducerea pe piață a unor magneți care generează câmpuri magnetice mai ridicate decât limita superioară existentă în acel moment.

---

<sup>5</sup> Atât pentru azot cât și pentru heliu lichid, condițiile de realimentare pot fi diferite de la un magnet la altul. Orientativ sunt prezentate următoarele intervale de timp specifice realimentării cu (a) azotul lichid 7 – 14 zile și (b) heliu lichid 60 – 120 zile.

<sup>6</sup> În cazul magneților dotați cu sistem de refrigerare, aceștia necesită mentenanță odată pe an sau la doi ani, în funcție de model/producător.



**Figura 2.5.** Magnet supraconductor dedicat spectroscopiei RMN. Constructiv, acest magnet se bazează pe două vase dewar ( $N_2$ -lichid și He-lichid) [2] și dispune de: carcasă exterioară (1), spațiu vidat (2), dewar  $N_2$  (3), dewar He (4). Porturile pentru realimentarea cu  $N_2$  (5) și He (6) sunt dispuse în partea superioară.

Din anul 2010, de când la Lyon [3] a fost disponibil primul spectrometru dotat cu un magnet care generează 23,5 Tesla, limita între cele două clase este situată între 11,7 – 14,0 Tesla. Cu alte cuvinte, limita superioară a clasei de spectrometre RMN cu câmp magnetic scăzut este considerată a avea valoarea 11,7 Tesla, în timp ce limita inferioară a clasei de spectrometre cu câmp magnetic ridicat se consideră a fi la valoarea 14,0 Tesla

**Tabel 1.** Cele două clase mari de magneți dedicați spectroscopiei RMN. Sunt prezentați doar magneții care sunt comercial disponibili.

	Câmp Magnetic Generat	Diametru Activ	Frecvența de rezonanță – $^1H$	Refrigerare – He-lichid
Configurații	[Tesla]	[mm]	[MHz]	[■ – opțional; ★ – standard]
1	7,04	54	300	■
2	7,04	89	300	■
3	9,4	54	400	■
4	9,4	89	400	■
5	11,7	54	500	■
6	11,7	89	500	■
7	14,0	54	600	■
8	14,0	89	600	■
9	16,8	54	700	■
10	16,8	89	700	■
11	17,6	54	750	■
12	17,6	89	750	■
13	18.8	54	800	★



	Câmp Magnetic Generat	Diametru Activ	Frecvența de rezonanță – $^1\text{H}$	Refrigerare – He-lichid
Configurații	[Tesla]	[mm]	[MHz]	■ – opțional; ★ – standard
14	18,8	89	800	★
15	20	54	850	★
16	20	89	850	★
17	21,1	54	900	★
18	21,1	89	900	★
19	21,1	105	900	★
20	22,3	54	950	★
21	23,5	54	1000	★

## Consola

Consola este denumirea generică a ansamblului de componente/module electronice responsabile cu generarea semnalelor de radiofrecvență (RF), cu transmiterea acestora la nivelul probelor investigate, respectiv cu achiziționarea semnalelor recepționate de la probele investigate.

Din punct de vedere constructiv, consola spectrometrului RMN conține următoarele componente:

- Sintetizator de frecvență (unde radio – MHz)
- Amplificator RF
- Preamplificator<sup>7</sup>
- Receptor RF.

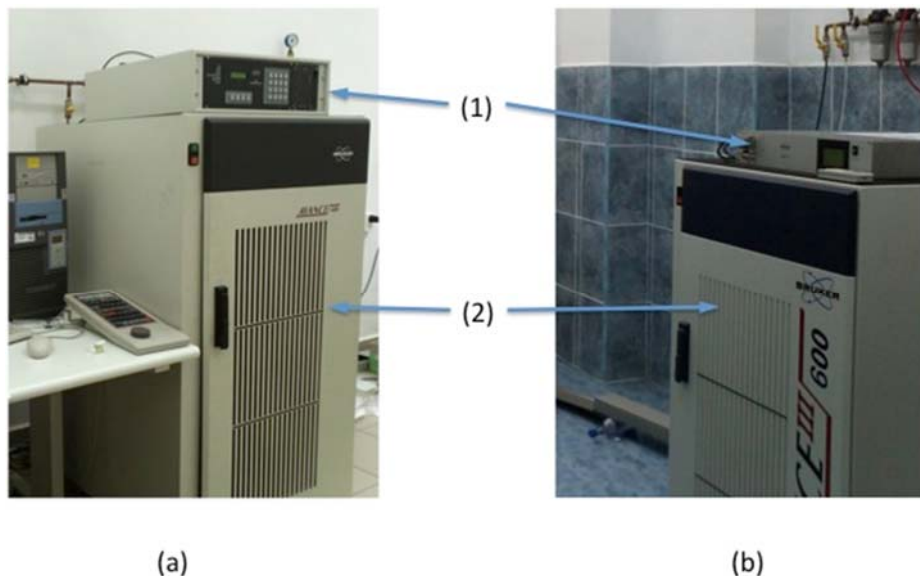
Aceste categorii de echipamente pot fi compuse din unul sau mai multe componente fizice care, în funcție de producător, independent sau mai multe împreună, pot purta diferite nume de mărci<sup>8</sup> (înregistrate – ® sau nu). Pe lângă aceste componente, din circuitul de iradiere și detecție a semnalului probelor de analizat, consola mai poate conține și alte componente de control și monitorizare a magnetului precum: unitatea de omogenizare magnetică la temperatura camerei, unitatea de comandă și control a rotirii containerelor prot-probă, etc. În anexa A.2.1. este prezentată consola unui spectrometru configurat cu doua canale de iradiere/detecție RF.

Componentele de bază enumerate anterior sunt necesare fiecărui canal/cale de semnal de radiofrecvență (RF). Astfel, în cazul unei configurări cu trei canale este nevoie de

<sup>7</sup> Pentru semnalul detectat în proba de analizat și care trebuie amplificat pentru recepție și procesare.

<sup>8</sup> Un astfel de exemplu este sintetizatorul RF de la producătorul Bruker Biospin [4] denumit Intelligent Pulse Sequence Organizer (IPSO).

existența fizică a 3 module de sintetizare, 3 amplificatoare, 3 preamplificatoare, etc. Sistemele disponibile comercial în configurația de bază dispun de două canale la care se adaugă și un canal de referință<sup>9</sup>. Sistemele pot fi configurate astfel încât ajung să conțină până la șase canale RF [5], patru canale active (cu posibilitate de achiziție) și două canale de referință.



**Figura 2.6.** Console ale unor spectrometre RMN: Generația Avance (a) și Avance III (b). Ambele sunt configurate standard cu două canale RF (pentru achiziție) și un canal RF de referință (2). Consolele sunt dedicate spectroscopiei RMN a probelor solide fiind dotate cu unități pneumatice de levitare și rotire (1) a containerelor port-probă generația 1 (a) și generația 2 (b) [6].

Consola unui spectrometru RMN necesită mentenanță periodică din partea personalului de specialitate atât la nivel de elemente filtrante cât și la nivel de componente electronice și elemente de comunicare.

Din perspectiva de simplu utilizator al spectrometrului RMN (end-user), consola și magnetul supraconductor sunt elemente „fixe”, elemente care nu necesită intervenție.

## Sonda de analiză

În continuare vor fi prezentate sondele de analiză pentru probe aflate în stare solidă, în mod particular vor fi detaliate componentele sondelor pentru analiza cu rotație a containerelor port-probă.

<sup>9</sup> Acesta nu dispune de receptor RF și este folosit doar pentru etalonarea ferenței de rezonanță care trebuie să rămână stabilă chiar și în cazul driftului câmpului magnetic.

Dintre numeroasele metode RMN de investigare dezvoltate în ultimele șase decenii pentru probe în stare solidă, pentru rezolvarea problemelor de natură biologică, chimică și/sau fizică din diverse domenii științifice, Rotirea la Unghiul Magic<sup>10</sup> (RUM) [7, 8] este cea mai utilizată. Tehnica RUM RMN este singura care poate oferi spectre de înaltă rezoluție în cazul sistemelor aflate în stare solidă, semi-solidă sau amestec heterogen (solid, semi-solid, lichid, gaz) [9].

În general, sondele de analiză RMN, în mod special cele pentru RUM, sunt sisteme complexe, sisteme proiectate și construite pentru:

- levitarea pneumatică a containerelor port-probă,
- rotirea containerelor port-probă,
- iradierea probelor cu un câmp de radiofrecvență,
- înregistrarea semnalului provenit de la probe.

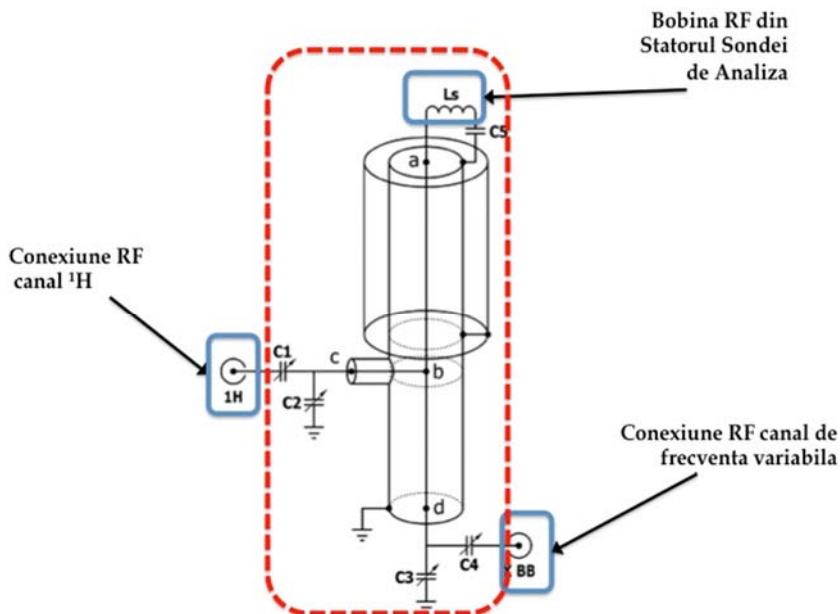


**Figura 2.7.** Sonde de analiză RUM RMN din linia TriGamma [13] a producătorului Bruker Corporation (stânga). În partea din dreapta este prezentată partea superioară a unei sonde de analiză RUM RMN cu statorul pentru un container port-probă cu diametrul exterior de 4,0 mm.

În figura anterioară este prezentată o sondă de analiză RUM (partea superioară – statorul) dedicată unui spectrometru cu diametru activ standard și câmp magnetic generat de la 7,04 la 23,5 Tesla. Sondele de analiză RUM, în configurație standard, dispun de două canale RF. Unul dintre canale este cu frecvență fixă, dedicat analizei izotopului  $^1\text{H}$  al hidrogenului, în timp ce al doilea canal este conceput cu frecvența variabilă (figura 2.8). Aceasta poate fi ajustată pentru a putea investiga specii nucleare cu frecvență mai

<sup>10</sup> Valoarea Unghiului Magic este de  $54,74^\circ$ . Detalii despre acest parametru se găsesc în Anexa I.

joasă<sup>11</sup>, la aceeași valoare dată a câmpului magnetic aplicat. Acest canal poate fi utilizat pentru analiza speciilor nucleare cu frecvența de rezonanță începând de la aceea a izotopului  $^{31}\text{P}$  în jos [10 – 12].



**Figura 2.8.** Schema circuitului RF al unei sonde de analiză RUM RMN cu două canale. Pe lângă canalul de frecvență fixă ( $^1\text{H}$ ) sonda dispune și de un canal de frecvență variabilă, notat în general canal X sau BB (Broad Band)

Sondele de analiză RUM RMN pot dispune de mai mult de două canale RF. Astfel există sonde de analiză cu trei sau patru canale din care două canale pot fi fixe (ex.  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) și două variabile. Există și configurații ale sondelor de analiză RUM RMN astfel încât au toate canalele setate pe anumite frecvențe RF fixe. Acest gen de sonde de analiză se întâlnesc, în mod deosebit, în cazul celor dedicate investigării compușilor biologici. Astfel de produse sunt cele din linia de produse Bruker Efree [14].

Sondele de analiză cu două sau mai multe canale/căi de semnal de RF variabile trebuie să respecte o regulă privind frecvența maximă/minimă care poate fi atinsă de fiecare canal. Astfel, canalul de frecvență ridicată (High) și cel de frecvență joasă (Low) trebuie să fie despărțite din punct de vedere a limitei inferioare și respectiv superioare cu minim 25% din valoarea maximă atinsă de canalul de joasă frecvență.

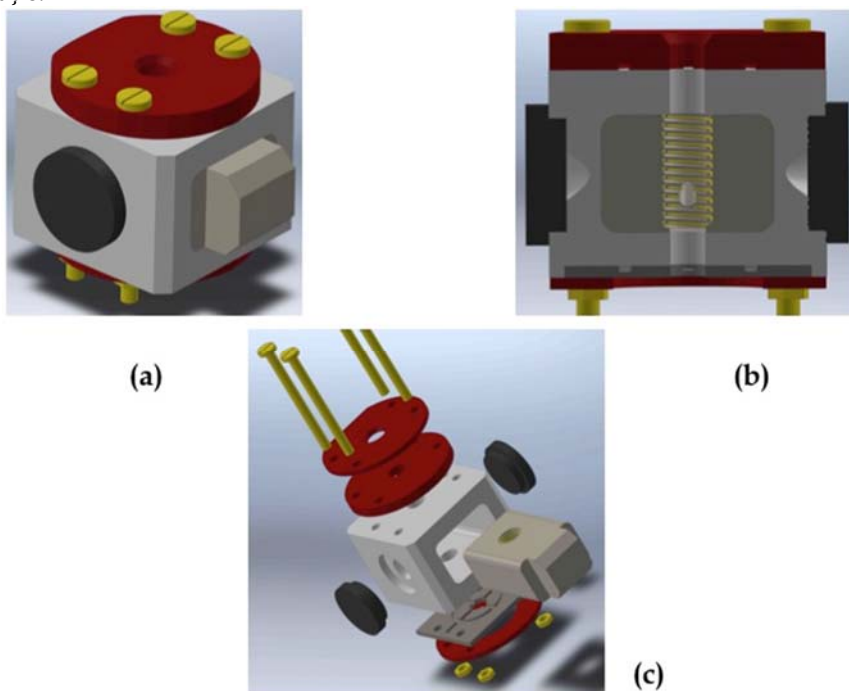
O altă particularitate în cazul sondelor de analiză RUM RMN o reprezintă canalul de investigare a izotopului  $^{19}\text{F}$  al fluorului. Acesta prezintă o frecvență de rezonanță de 94,094 MHz<sup>12</sup>, comparativ cu izotopul  $^1\text{H}$  al hidrogenului, valoare care impune configurări aparte al canalului RF ( $^1\text{H}$  sau X) și amplificatorului utilizat (se folosește, în general,

<sup>11</sup> În raport cu frecvența izotopului  $^1\text{H}$  care este considerată referința superioară.

<sup>12</sup> Relativ la frecvența de 100 MHz a protonului în cazul expunerii la un câmp magnetic de 2,35 Tesla.

cel de la canalul de frecvență variabilă). În ultima perioadă, din cauza creșterii interesului pentru izotopul  $^{19}\text{F}$  și al necesității investigațiilor de tip dublu-rezonant  $^1\text{H} - ^{19}\text{F}$ , multe configurații ale spectrometrelor sunt prevăzute cu canal dedicat acestuia.

Sondele de analiză RUM RMN sunt, spre deosebire de cele dedicate investigării probelor în condiții statice, un produs ingineresc mecanico-electronic. În sondele RUM containerele prot-probă (denumite și rotoare) sunt levitate pneumatic și rotite. Aceste procese au loc în componenta numită stator, care integrează bobina RF și sistemul de levitare și rotație.



**Figura 2.9.** Rotorul unei sonde de analiză RUM RMN de tip H-X. Este prezentat în viziune izometrică (a), în secțiune (b) și desfășurat (c). În vederea desfășurată se observă complexitatea ansamblului stator unde containerul port-probă este levitat și rotit pneumatic

La levitarea și rotirea containerele port-probă este folosit gaz sub presiune. În multe situații este folosit azotul (minim categoria de puritate 4.6) sau aer comprimat. În cazul celui din urmă, acesta trebuie să fie uscat și purificat înainte de a atinge zona unității de control pneumatic a containerelor port-probă.

În funcție de specificul fiecărei sonde de analiză (lungime traseu, dimensiune rotor, frecvența maximă de rotație, etc.) necesarul de gaz (presiune minimă/maximă și debit minim) poate varia de la 4 la 12 bari și poate ajunge la un debit de câteva sute de litri pe minut.

Din punctul de vedere al frecvenței maxime de rotație, sondele de analiză RUM se împart în mai multe categorii. În tabelul următor sunt prezentate câteva caracteristici ale containerelor port-probă RUM.

**Tabel 2.** Caracteristicile<sup>13</sup> containerelor port-probă (rotoare) utilizate în spectroscopia RMN cu Rotație la Unghi Magic (RUM).

Nr. Crt.	Diamteru exterior	Diametru interior	Volum activ	Frecvența maximă de rotație	Categorie
	[mm]	[mm]	[microL]	[MHz]	[14]
1	7,0	6,0	240	6,0	J
2	4,0	3,0	80	15	J
3	4,0	2,5	50	18	J
4	3,2	2,2	30	24	M
5	3,2	2,6	42	24	M
6	2,5	1,5	12	35	M
7	2,5	1,5	15	35	M
8	1,9	1,5	10	42	R
9	1,3	0,7	2,5	67	R
10	0,7	0,3	0,35	111	R

Rotirea cu o frecvență cât mai ridicată aduce beneficii în ceea ce privește:

- eliminarea anizotropiei ecranării chimice,
- asistă la eliminarea efectelor de cuplare dipolară heteronucleară,
- îngustarea liniilor spectrale ale nucleelor cuadrupolare,
- eliminarea tranzițiilor satelite ale nucleelor cuadrupolare,
- asistă la eliminarea cuplajelor dipolare homonucleare<sup>15</sup>.

Ca și orice produs rezultat din intersecția mai multor cerințe constructive (constrângeri aplicate în etapa de dezvoltare a produsului) și rotorul RMN prezintă dezavantaj odată cu avantajul unei frecvențe de rotație cât mai ridicată și anume diminuare volumului activ. Acest factor poate constitui un real impediment în special în cazul investigării unor specii nucleare cu o abundență naturală și o sensibilitate scăzută.

O altă caracteristică care diferențiază sondele de analiză RUM este temperatura la care se află probele investigate. În peste o jumătate de secol au fost proiectate și construite sonde de analiză RUM care permit investigarea la temperaturi extreme. Preocupările au fost atât în a dezvoltata capabilitățile la temperaturi joase de până la 20 K [15] cât și la temperaturi ridicate de până la 1200 K [16]. În cazul temperaturilor ridicate, valorile maxime se ating în interiorul containerului port-probă prin iradiere laser. Această tehnică prezintă neajunsuri în ceea ce privește existența unui gradient de temperatură ridicat în volumul probei. Pentru a compensa acest neajuns au fost dezvoltate sonde de analiză

<sup>13</sup> Caracteristicile sunt valabile pentru produsele companiei Bruker Corporation. Pe lângă acest producător mai există și alții: JEOL, Revolution NMR LLC, etc.

<sup>14</sup> Rotație de frecvență Joasă (J), Medie (M) și Ridică (R)

<sup>15</sup> Necesită frecvențe de rotație foarte ridicate pentru eliminarea totală.

care permit încălzirea întregului stator RUM RMN și astfel al întregului volum al probei [17]. În acest caz temperatură maximă atinsă este de peste 500 K.

## Bibliografie:

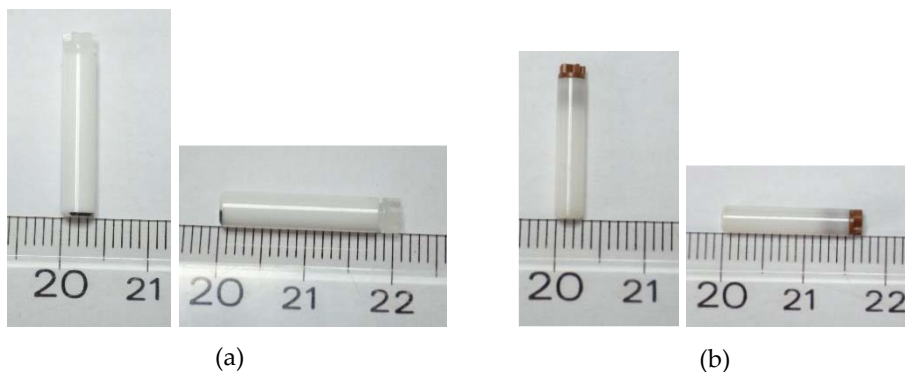
1. Dr. Razvan Teodorescu, Bruker Corporation, Billerica, MA, USA.
2. R.V.F. Turcu, at all under publication
3. CNRS – ENS de Lyon – <http://www.ens-lyon.fr/crmn/crmn/index.html>
4. Bruker Biospin – <https://www.bruker.com/about-us/offices/offices/bruker-biospin.html>
5. Bruker Biospin – [https://www.bruker.com/fileadmin/user\\_upload/8-PDF-Docs/MagneticResonance/NMR/brochures/AViihd\\_400-600\\_specs.pdf](https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/MagneticResonance/NMR/brochures/AViihd_400-600_specs.pdf)
6. CNRM – UBB Cluj – <http://phys.ubbcluj.ro/laboratoare/cnrm/NMR.html>
7. E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed, *Nature* 182 (1959) 1659.
8. I.J. Lowe, Free induction decays of rotating solids, *Phys. Rev. Lett.* 2 (1959) 285.
9. D.W. Hoyt, R.V.F. Turcu, J.A. Sears, K.M. Rosso, S.D. Burton, A.R. Felmy, J.Z. Hu, High-pressure magic angle spinning nuclear magnetic resonance; *J. Magn. Reson.* 212, (2011), 378 – 385.
10. Bruker Corporation; BioSpin Division <https://www.bruker.com/products/mr/nmr/probes/probes/solids/hx-cp-mas/overview.html>
11. Doty Scientific LLC; <http://dotynmr.com/products/solids-nmr-probes/>
12. Revolution NMR LLC, <https://www.revolutionnmr.com/products.shtml>
13. Bruker Corporation; Bruker BioSpin Division <https://www.bruker.com/products/mr/nmr/probes/probes/solids/trigamma/overview.html>
14. Bruker Corporation; Bruker BioSpin Division; <https://www.bruker.com/products/mr/nmr/probes/probes/solids/efree/overview.html>
15. K.R. Thurber, A. Potapov, W.M. Yau, R. Tycko; Solid state nuclear magnetic resonance with magic-angle spinning and dynamic nuclear polarization below 25 K; (2013) *J. Magn. Reson.* 226, 100 – 1006
16. L. van Wullen, G. Schwering, E. Naumann, M. Jansen; MAS-NMR at very high temperature; (2004) *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 26 (2), 84 – 86.
17. Doty Scientific LLC. <http://dotynmr.com/products/solids-nmr-probes/ht-mas/>

# Experimente preparatorii

**CORECTITUDINE, EXACTITATE, ACURATEȚE:** Pentru a putea beneficia la maxim de capacitățile spectroscopiei RMN, și anume posibilitatea de analiză dinamică și structurală la nivel de rezoluție atomică, este absolut necesar ca spectrometrul să fie calibrat și ajustat corespunzător. În condiții de stabilitate a câmpului magnetic aplicat<sup>16</sup> și a condițiilor termice și de presiune din încăperea spectrometrului<sup>17</sup>, pentru acuratețea maximă a analizelor sunt necesare verificări și/sau ajustări în ceea ce privește: calibrarea circuitului RF al sondei analiză (i), omogenitatea câmpului magnetic în jurul probei (ii), precum și verificarea unghiului la care se află statorul (iii).

## 1. Pregătirea probelor.

Pentru a fi investigate structural și dinamic cu ajutorul spectrometrului RMN, probele solide trebuie încărcate în containerele port-probă (CPP), numite și rotoare RUM RMN (detalii tehnice - cap. 2, Tabel 2). În figura 3.1 este prezentat un rotor cu diametrul exterior de 3,2 mm.



**Figura 3.1.** Rotoare RUM RMN cu diametrul exterior de 4,0 mm (a) și respectiv 3,2 mm (b)

În continuare, este prezentată succesiunea etapelor necesare a fi parcurse pentru încărcarea probelor care vor fi investigate în rotoarele RUM RMN, precum și dispozitivele (figura 3.2.) dedicate proceselor de umplere – golire, implicit închidere – deschidere, a containerelor port-probă (CPP).

<sup>16</sup> În cazul observării spectrului izotopului  $^1\text{H}$ .

<sup>17</sup> De obicei această temperatură variază de la utilizator la utilizator în domeniul 290 – 295 K



### Palnie – suport rotor RUM

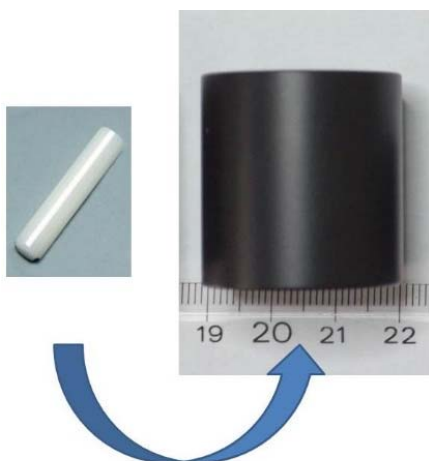


Bagheta de compactare

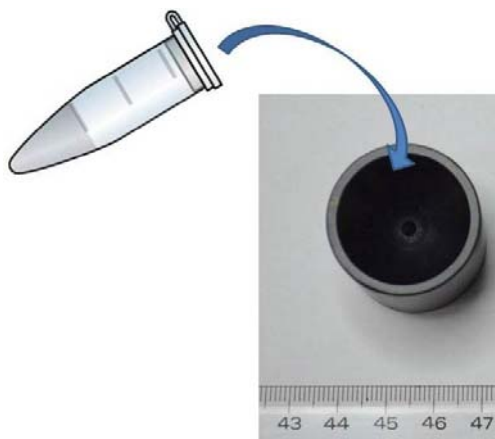
Dispozitiv de extracție

**Figura 3.2.** Echipamentele standard utilizate la încărcarea/descărcarea probelor în/din rotoarele RUM RMN și pentru închiderea/deschiderea rotoarelor.

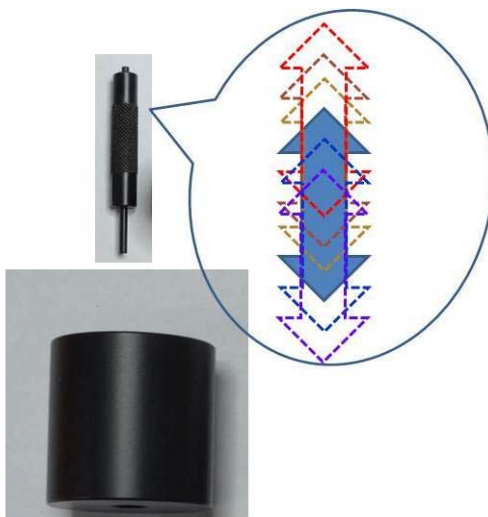
**P1.** Se introduce cămașa rotorului RUM RMN în pâlnia suport prin partea inferioară



**P2.** Se introduce proba (pulbere – mojarată) prin partea superioară a pâlniei suport



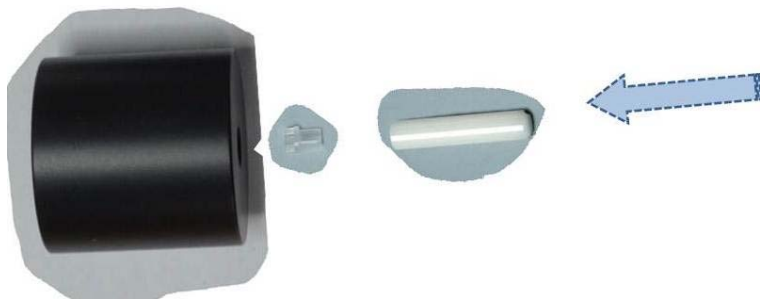
**P3.** Se compactează proba în interiorul cămășii rotorului RUM RMN cu ajutorul baghetei de compactare.



**P4.** Se scoate cămașa rotorului RUM RMN încărcat cu probă prin partea inferioară a pâlniei suport.

**P5.** Se închide cămașa rotorului RUM RMN cu ajutorul capacului turbionar, prin presare. Pentru a evita distrugerea palelor capacului turbionar, acesta se introduce prin partea inferioară a pâlniei suport (cu turbina înainte) și apoi se introduce cămașa rotorului cu deschizătura spre înainte în aceeași pâlnie suport.<sup>18</sup> Întregul ansamblu se presează către o suprafață plană.

<sup>18</sup> Compactarea probei introduse în cămașa rotorului RUM RMN va face ca poziționarea pe orizontală a acestuia din urmă să nu ducă la pierderea unei părți din probă.



**P6.** Se scoate ansamblul rotor RUM RMN din pâlnia suport fiind gata pentru utilizare.



## 2. Ajustarea circuitului RF al sondei de analiză

Calibrarea sondei de analiză, atât a canalelor fixe cât și a celor variabile, are rolul de a pregăti întregul spectrometru RMN pentru investigații și este strâns legată de particularitățile probei. Factorul de calitate și încărcare a circuitului RF variază odată cu:

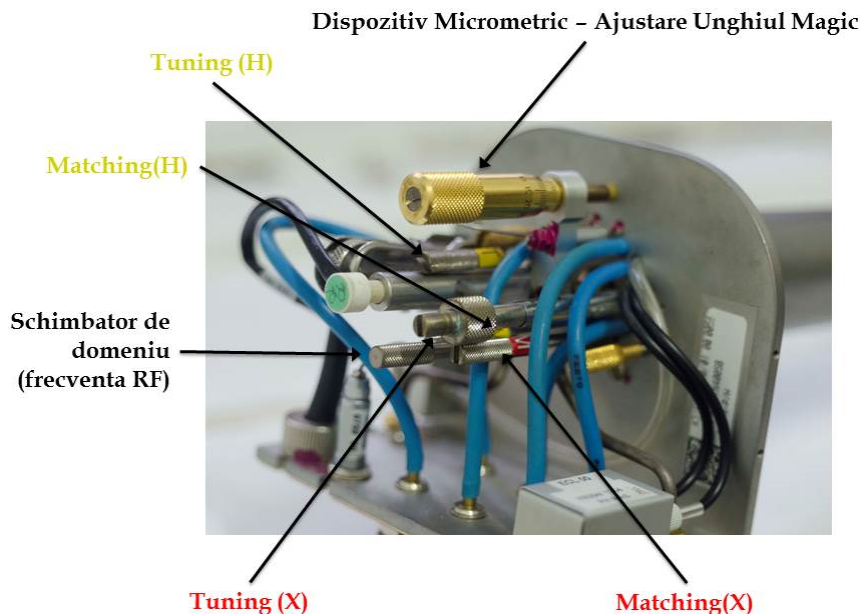
- Volumul de probă încărcată în rotorul RUM
- Componenta atomică a probei din rotorul RUM
- Starea de agregare
- Temperatura din zona statorului RF

Pentru calibrarea frecvenței de rezonanță<sup>19</sup> a canalelor RF se utilizează tije de ajustare pentru cei doi parametri caracteristici (*tuning* și *matching*), corespunzători fiecărui canal utilizat, funcție de investigațiile pe care dorim să le efectuăm. În figura 3.3 sunt prezentate tije de tuning și matching pentru o sondă de analiză RUM 4,0 mm VT CP

---

<sup>19</sup> Dacă circuitul (în general format din bobine și condensatori) RF nu este optimizat pentru frecvența dorită, puterea câmpului RF nu este transmisă în mod eficient probelor din rotorul RUM și astfel lungimea pulsului de 90° la o putere dată a amplificatorului va crește considerabil.

H-X. Pentru o mai ușoară utilizare, producătorii folosesc marcarea tijelor de tuning și matching în culori distincte, o culoare pentru fiecare pereche de tije aferentă ajustării unui canal.



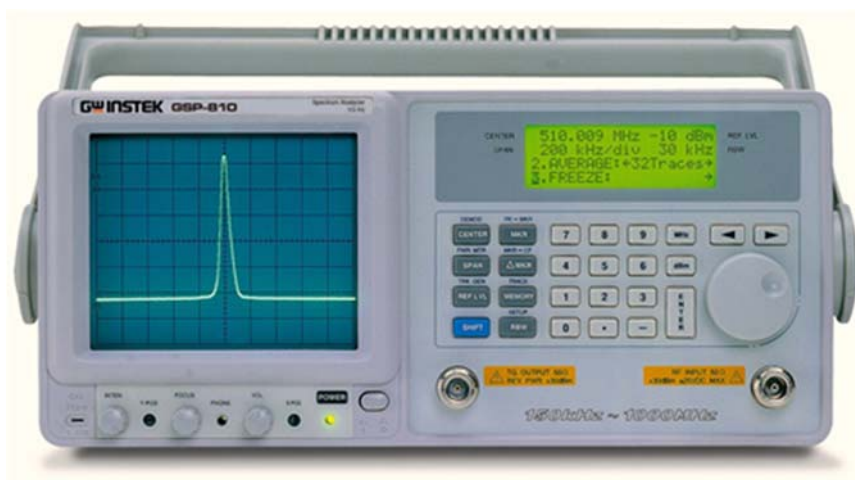
**Figura 3.3.** Prezentarea părții inferioare a sondei de analiză dublu rezonantă RUM 4,0 mm H-X @ 9,4 Tesla. Sunt identificate tije de *tuning* și *matching* pentru ambele canale ( cele marcate cu galben pentru canalul fix H și cele marcate cu roșu pentru canalul variabil X).

Pentru canalul variabil, care trebuie să acopere un domeniu larg de frecvențe<sup>20</sup>, există un selector de frecvență care permite atât calibrarea frecvențelor joase cât și a celor ridicate fără a fi necesară înlocuirea de componente electronice (condensatori, bobine) în circuitul RF. Pentru alegerea domeniului de frecvențe corespunzător investigației pe care o efectuăm, selectorul poate fi acționat (deplasat longitudinal) și poate fi poziționat pe domeniul de frecvențe joase, pe cel de frecvențe medii sau pe cel de frecvențe ridicate.

Pentru calibrarea frecvenței RF se utilizează un sistem dedicat, integrat în spectrometrul RMN<sup>21</sup>, dar există și posibilitatea folosirii unui analizor de spectru extern (figura 3.4). Pentru observarea puterii reflectate se utilizează unul din cele două amplificatoare, care generează pulsuri de radiofrecvență (RF) de 50 – 100  $\mu$ sec la interval de timp scurte (repetiție  $\leq 50$  msec). În acest mod este măsurată deviația puterii reflectate față de valoarea impedenței de referință de 50 W.

<sup>20</sup> Pentru sonda de analiză dublu rezonantă RUM 4,0 mm H-X construită a funcționa la un câmp magnetic de 9,4 Tesla, domeniul de frecvență variabil acoperă aproximativ 140 MHz (poate lua valori între 25 MHz – 165 MHz).

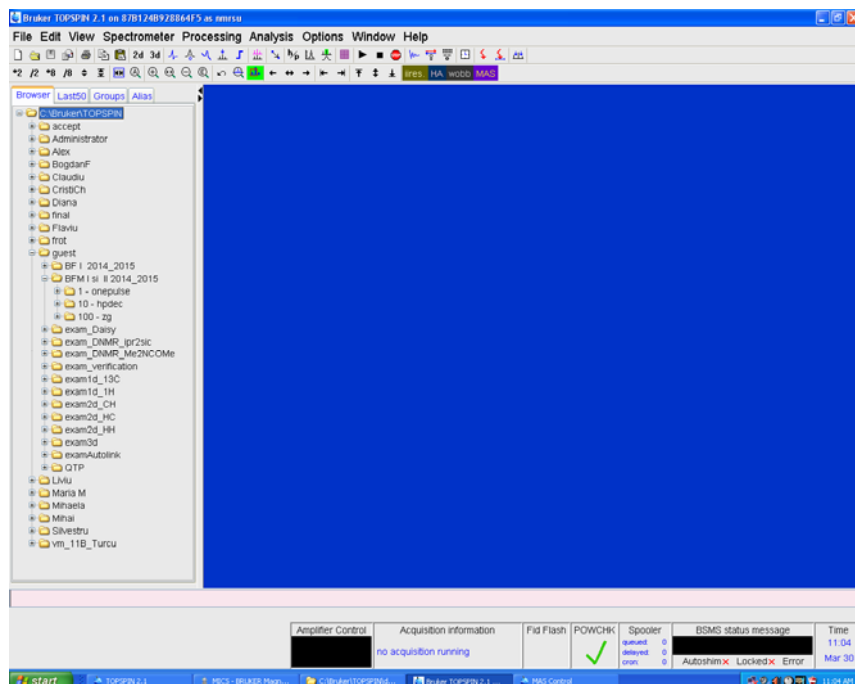
<sup>21</sup> La produsele Bruker sistemul se bazează pe o punte de reflectanță, o combinație de punte de impedență și circuit de măsură.



**Figura 3.4.** Analizor de spectru RF, marca GW-INSTEK, model GSP-81022

Succesiunea pașilor care trebuie urmați pentru ajustarea frecvenței de rezonanță și a puterii specifice nucleului de observat este prezentată în continuare.

**P1.** În TopSpin<sup>23</sup>, programul de control al spectrometrului RMN, se generează un experiment nou.

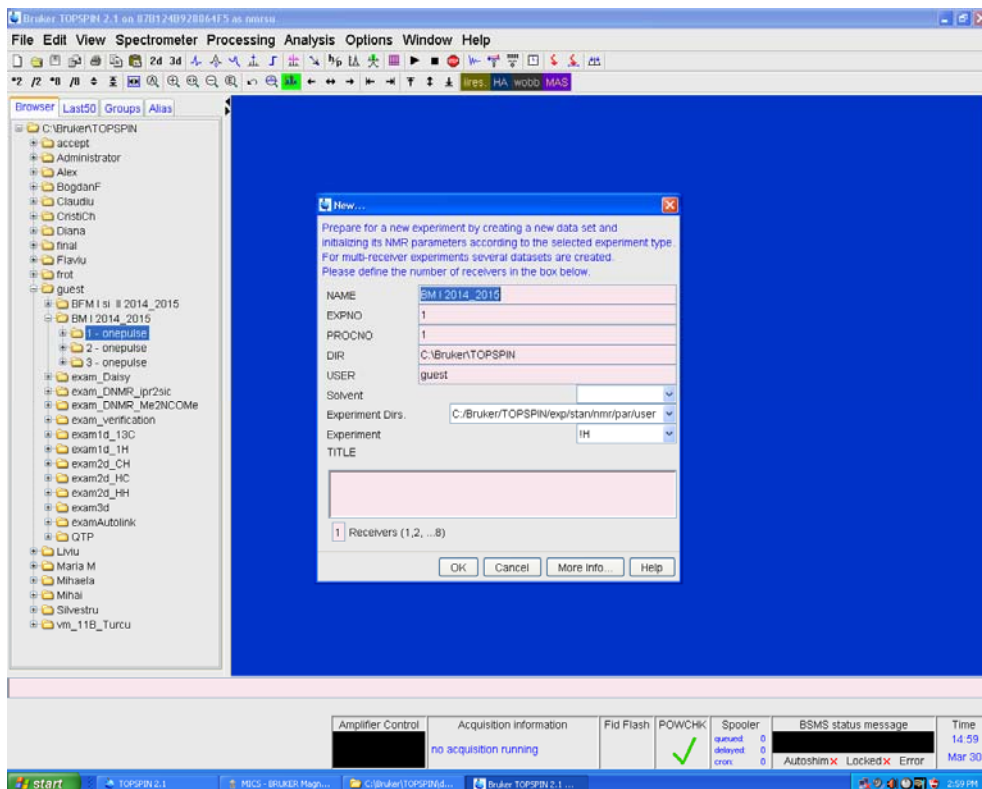


<sup>22</sup> Good Will Instrument Co., Ltd, <http://www.gwinstek.com>

<sup>23</sup> Sau echivalent (XWin NMR, ...).


- File/New [Ctrl.+ N] (varianta 1)
- Comanda „edc” în linia de comandă (varianta 2)<sup>24</sup>

**P2.** Se numerează experimentul generat (în câmpul EXPNO) în cadrul fișierului dorit din directorul utilizatorului.



- După completarea informațiilor privind tipul de investigație (câmpul activ „TITLE”) se finalizează generarea noului experiment (OK sau tasta ENTER).

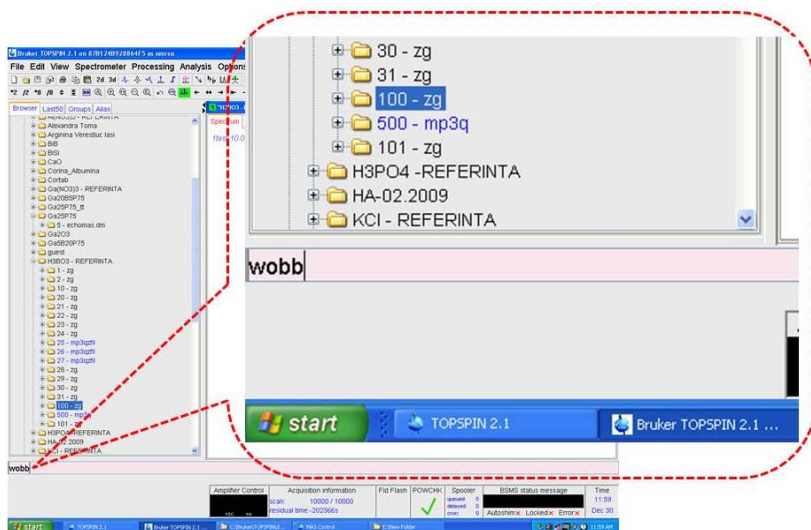
**P3.** Se inițializează procesul de calibrare a frecvenței de rezonanță a circuitului RF aferent canalului dorit prin:

- Comanda „wobb” în linia de comandă<sup>25</sup>
- Activarea butonului virtual „wobb” din partea superioară a ferestrei de comandă a programului TopSpin 

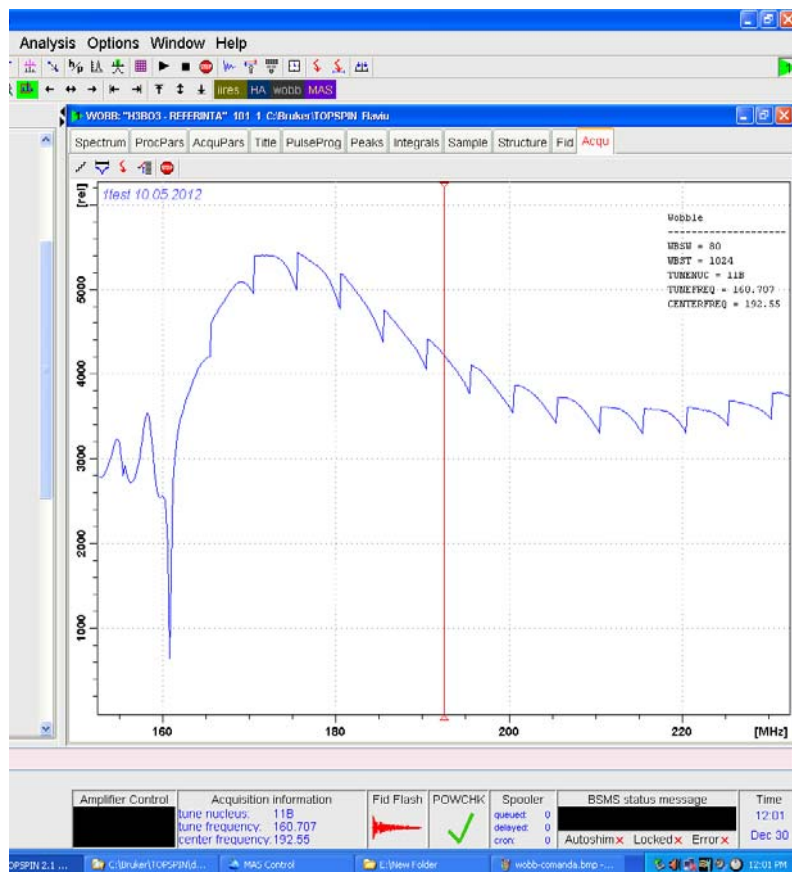
<sup>24</sup> În cazul folosirii variantei „edc” se va genera un experiment nou plecând de la cel anterior. Acest lucru înseamnă că se vor prelua parametrii (număr de canale RF active, frecvențe de rezonanță definite, etc.) de la experimentul anterior.

<sup>25</sup> Se pot folosi și comenzi rapide pentru inițierea proceselor. În cazul calibrării frecvenței de rezonanță al canalului RF se poate folosi comanda rapidă „w”.

## Experimente de bază în spectroscopia RMN a sistemelor solide

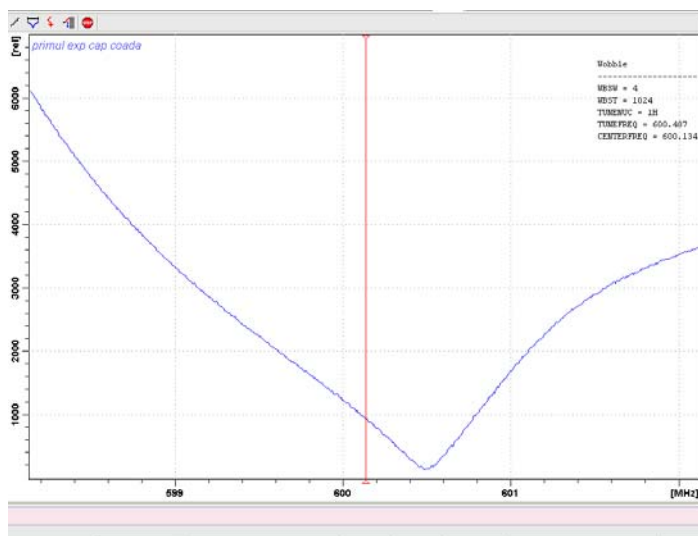


- Se deschide automat o nouă fereastră în care se vizualizează frecvența RF al canalului selectat

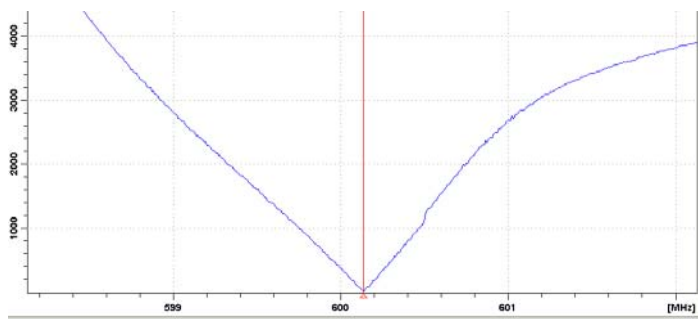




- Utilizând tijele de ajustare (Tuning/Matching – figura 3.3.) a frecvenței de rezonanță specifice izotopului selectat anterior, se va aduce vârful semnalului afișat, care se aseamănă ca formă cu litera V, la centrul scalei.



- Obținerea poziționării vârfului semnalului afișat pe valoarea minimă (ref. - axa verticală) este absolut necesară.

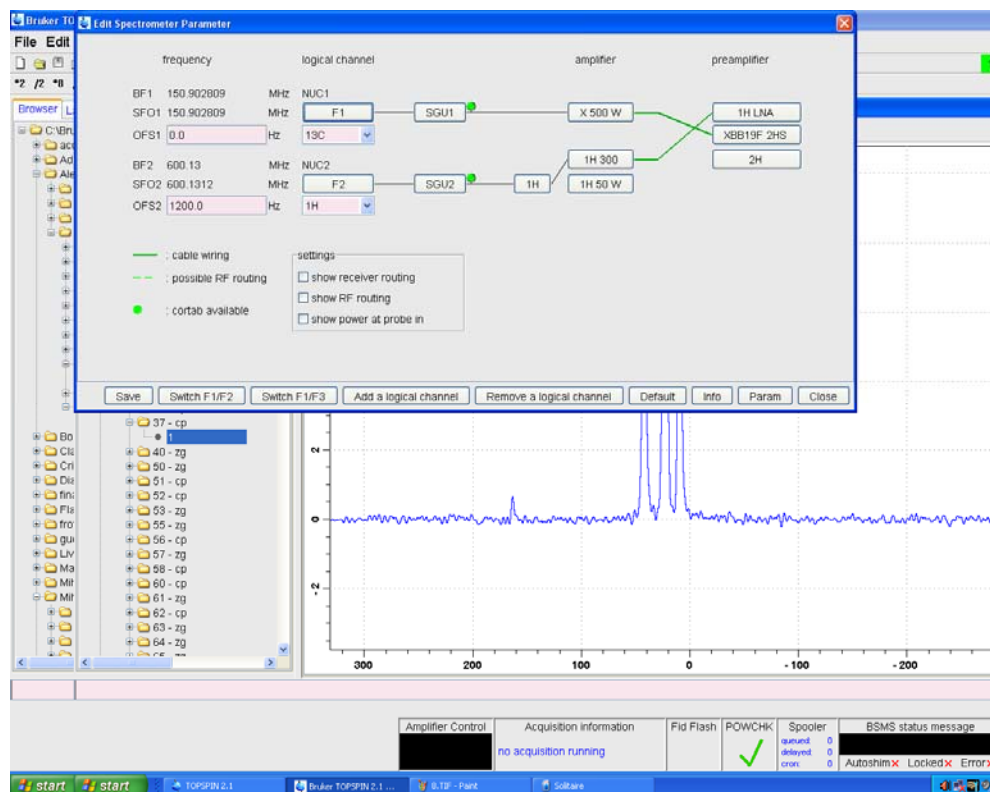


- Se repetă procesul prezentat la P3 în condiții de rotire a containerului port-probă (CPP) RUM RMN la o frecvență apropiată de valoarea la care se dorește achiziția spectrului RUM RMN.
- Pentru oprirea procesului de calibrare a frecvenței de rezonanță a canalului RF se activează butonul virtual „stop” din partea superioară a ferestrei programului TopSpin sau se tastează „stop” în linia de comandă a programului.


În cazul în care dorim să obținem informații experimentale bazate pe două frecvențe de rezonanță<sup>26</sup>, se impune calibrarea ambelor canale RF (figura 3.5.).

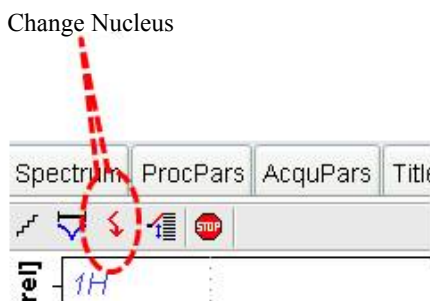
<sup>26</sup> Experimente cu decuplare heteronucleară, cu transfer de polarizare, de corelație heteronucleară, etc.





**Figura 3.5.** Experiment RUM RMN bazat pe rezonanța magnetică a doi izotopi diferiți. În acest exemplu, spectrometrul este configurat pentru  $^1\text{H}$  și  $^{13}\text{C}$ .

Astfel, în cadrul proceselor de la *P3*, înainte de comanda „stop”, comanda care semnifică închiderea etapei de calibrare, se inițializează configurarea celui de al doilea canal RF<sup>27</sup> activând butonul virtual  (figura 3.6.)



**Figura 3.6.** Inițializarea procesului de schimbare a canalului RF pentru care se face ajustarea frecvenței de rezonanță

<sup>27</sup> Întotdeauna canalul de frecvență RF mai joasă

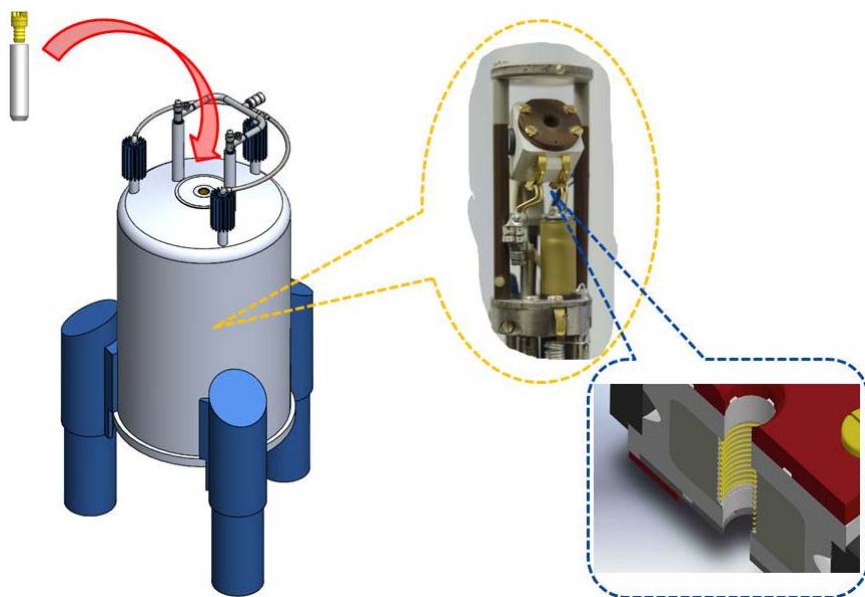
### 3. Rotirea containerelor port-probă (CPP) RUM RMN.

În investigațiile spectroscopice RMN ale probelor solide, cea mai utilizată tehnică este aceea a rotirii probelor la un unghi de  $54,74^\circ$  față de direcția câmpului magnetic aplicat<sup>28</sup>.

Așa cum a fost menționat anterior, acest proces poartă numele de Rotire la Unghiul Magic (RUM) și constă în levitarea și rotirea pneumatică a containerului port-probă (CPP) în interiorul statorului sondei de analiză (vezi capitolul 2, figura 2.7. și figura 2.9.).

Rotoarele RUM RMN se introduc<sup>29</sup>, în general, prin partea superioară a magnetului supraconductor, prin orificiul dispozitivului de transfer plasat axial (figura 3.7.). Sub acțiunea forței gravitaționale, rotorul RUM RMN ajunge în statorul sondei de analiză RMN.

Controlul procesului de rotație la unghiul magic al containerului port-probă, după introducerea în sonda de analiză plasată în interiorul magnetului, este efectuat de către un sistem dedicat. Unitatea Pneumatică de Control a Rotirii la Unghiul Magic (UPC-RUM) este componenta centrală a acestui sistem pneumatic distinct. În vederea levitării și rotirii containerelor port-probă, unitatea pneumatică de control RUM (figura 3.8.) este alimentată cu aer comprimat sau azot gaz.



**Figura 3.7.** Traseul rotorului RUM RMN, începând de la introducerea sa prin partea superioară a magnetului supraconductor până în interiorul statorului sondei de analiză.

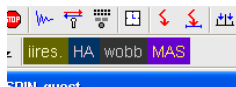
Pentru levitarea și rotirea pneumatică a rotorului RUMN RMN se parcurg următorii pași.

<sup>28</sup> Aceasta coincide cu direcția verticală.

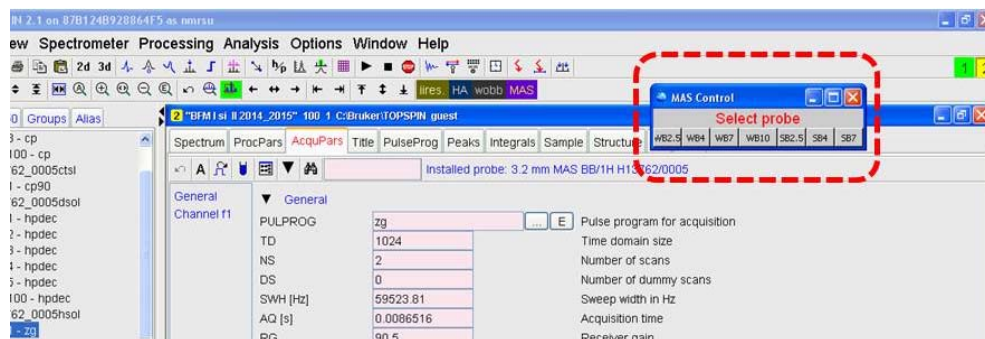
<sup>29</sup> În cazul spectrometrelor marca Bruker.

**P1.** Se inițializează interfața sistemului de levitare și rotație prin:

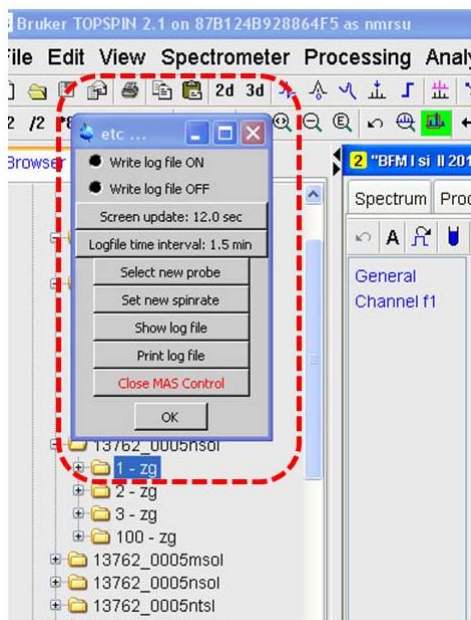
- Activarea butonului virtual „MAS” situat în partea superioară a ferestrei de comandă a programului TopSpin<sup>30</sup>



**P2.** Se selectează tipul sondei de analiză RUM utilizate<sup>31</sup>



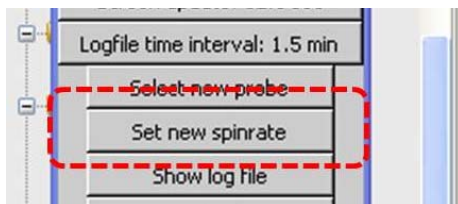
- Odată selecția făcută, se va deschide automat o nouă fereastră de control.



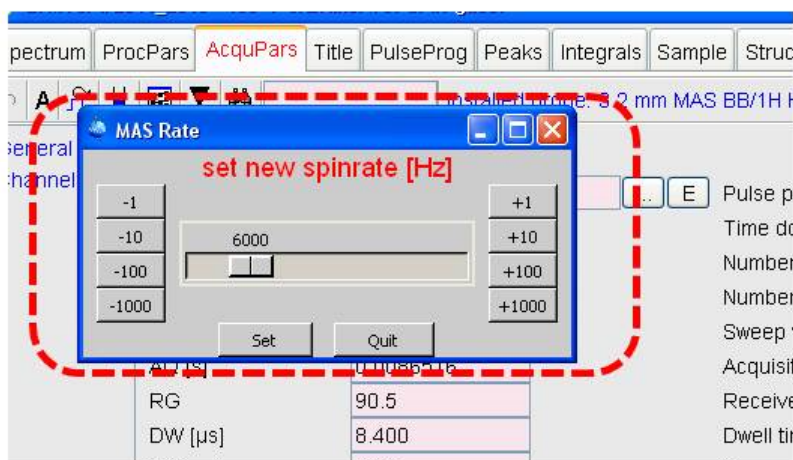
<sup>30</sup> Sau „mascontrol” în linia de comandă

<sup>31</sup> Codul WB sau SB simbolizează diametrul activ de 89 mm sau 54 mm al magnetului supraconductor, în timp ce valoarea numerică reprezintă diametrul activ al rotorului RUM (pentru detalii vezi capitolul 2)

**P3.** Se selectează butonul virtual „Set new spinrate” pentru introducerea frecvenței de rotație țintă a experimentului.



**P4.** Alegerea frecvenței țintă se face prin poziționarea cursorului din fereastra „MAS Rate” a programului TopSpin.



**P5.** Procesul se finalizează prin selectarea butonului virtual „Set” și apoi al „OK”.

#### 4. Ajustarea unghiului magic (54,74°).

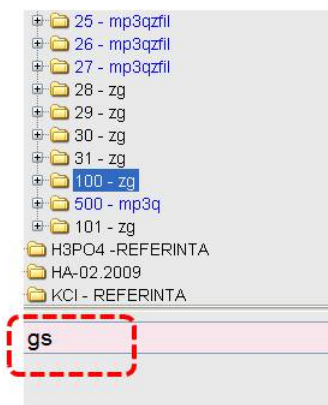
Alinierea exactă a statorului sondei de analiză RUM RMN, implicit a axei  $[-Z, Z]$  a rotorului, este absolut necesară pentru obținerea spectrelor de înaltă rezoluție. Tehnica Rotației la Unghiul Magic a probelor solide a fost introdusă concomitent de I.J. Lowe și E.R. Andrew în 1959. Polinomul Legendre de ordinul doi  $P_2(\cos(\theta)) = \frac{1}{2} \cdot (3 \cdot \cos^2\theta - 1)$  este anulat în cazul rotirii containerului port-probă (CPP) la un unghi de 54,74°. Pentru alinierea statorului la acest unghi este folosit un compus al cărui spectru RMN este foarte sensibil la precizia alinierii. În general se folosește bromura de potasiu (KBr) fiind observat semnalul izotopului  $^{79}\text{Br}$ .

Alinierea mecanică a statorului se realizează prin intermediul dispozitivului micro-metric de ajustare (figura 3.3.), plasat în partea inferioară a sondei de analiză.

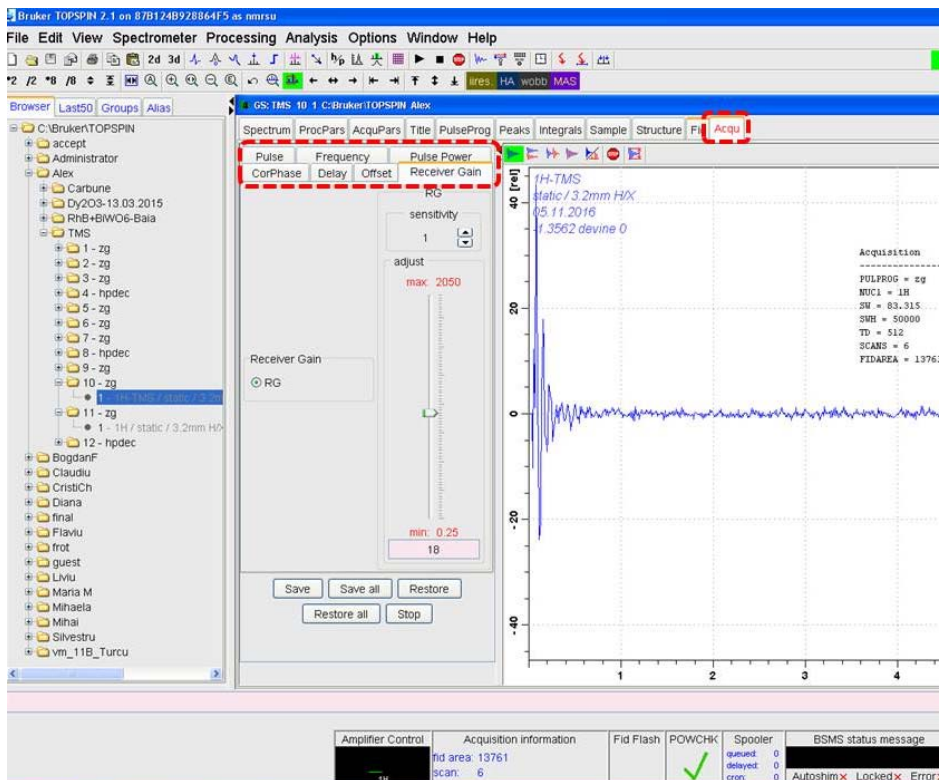
Sucesiunea pașilor care trebuie urmați pentru ajustarea unghiului magic al statorului sondei de analiză este prezentată în continuare:

**P1.** Se levitează și se rotește<sup>32</sup> pneumatic un container port-probă (CPP) RUM încărcat cu pulbere de bromură de potasiu.

**P2.** Se inițializează programul de ajustare a unghiului magic prin comanda „gs”.



**P3.** Se ajustează parametri de achiziție (disponibili în subdomeniul „Acq” al ferestrei de achiziție din programul TopSpin).



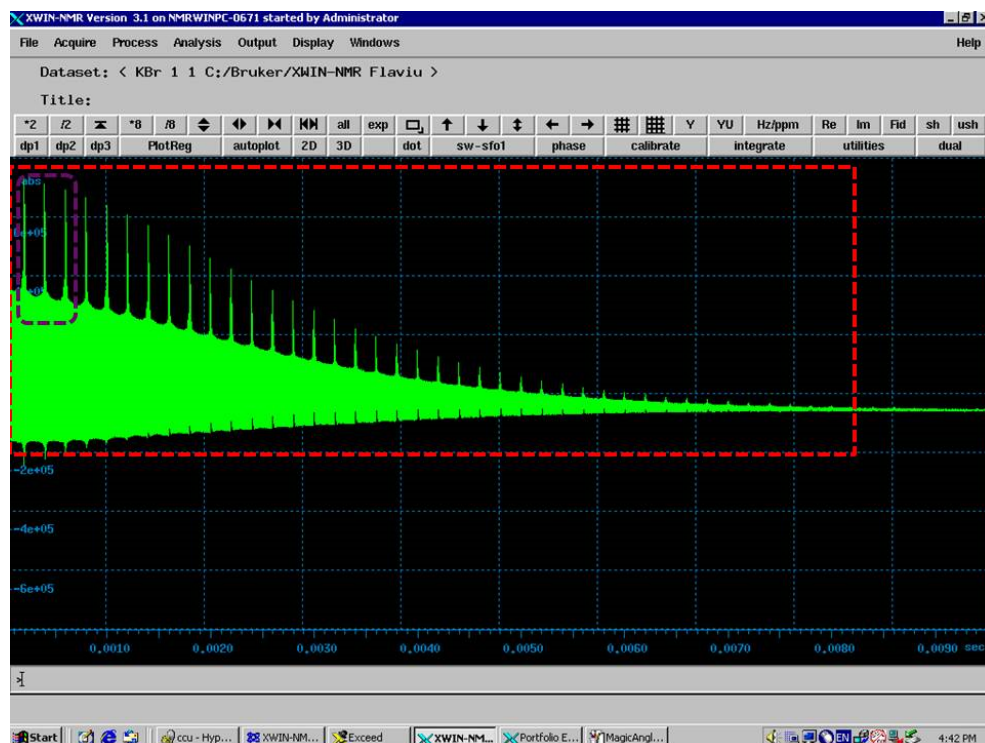
<sup>32</sup> În general se utilizează o frecvență de rotație din domeniul 5 – 8 kHz.

P4. Se trece la observarea spectrului RUM  $^{79}\text{Br}$  sau a FID-lui prin accesarea meniului corespunzător din programul TopSpin.



P5. Se ajustează poziția statorului sondei de analiză prin rotirea dispozitivului micrometric<sup>33</sup>.

P6. Cu cât precizia poziționării este mai apropiată de valoarea de  $54,74^\circ$ , cu atât numărul semnalelor observate este mai mare<sup>34</sup>.

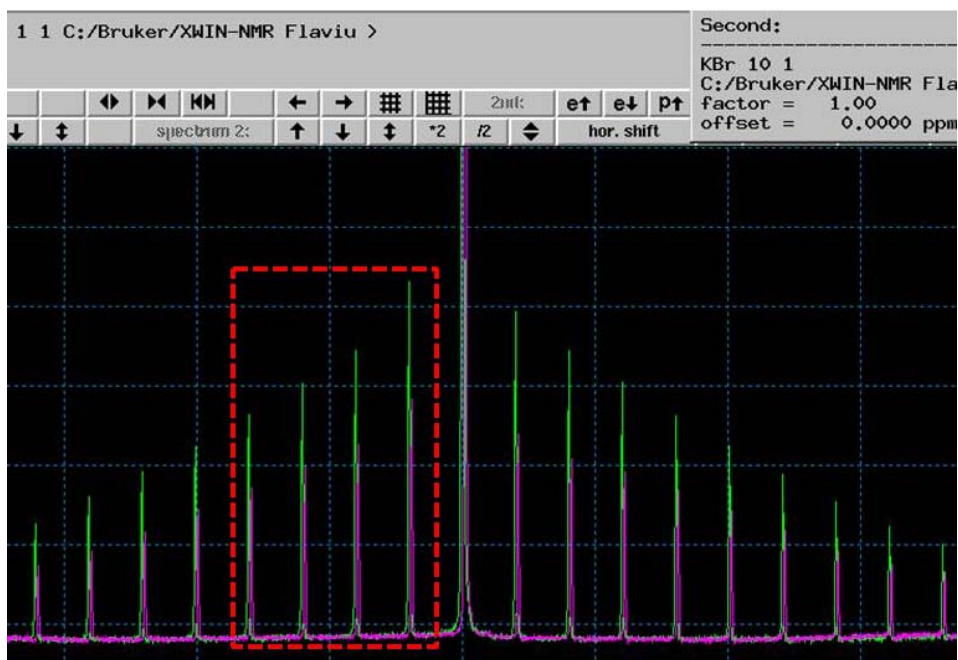


P7. Varianta alternativă constă în observarea semnalelor tranzițiilor satelite. Odată cu alinierea corectă a statorului crește intensitatea semnalelor achiziționate.

<sup>33</sup> Stabilitatea mecanică a sistemului de poziționare a statorului face posibilă observarea semnalelor pentru o perioadă mai lungă de 10 milisecunde (vezi Anexa 3.1.) Aceasta se traduce printr-o acuratețe a poziționării în domeniul secundelor de grad.

<sup>34</sup> Creșterea intensității semnalelor achiziționate duce, implicit, la creșterea numărului de semnale observate.





Sondele de analiză RUM RMN ale producătorului Bruker se deosebesc de cele ale concurenței (Chemagnetics/Varian/Agilent Technologies, Jeol, Doty Scientific sau Revolution NMR) prin faptul că prezintă un sistem pneumatic automatizat pentru introducerea și scoaterea CPP din statorul sondei de analiză montată în interiorul diametrului activ al magnetului supraconductor. Această caracteristică face infinit mai confortabilă trecerea de la un compus analizat la altul, fără a mai fi necesară decuplarea cablurilor electrice, a furtunelor pneumatice și scoaterea sondei de analiză RUM din magnetul supraconductor al spectrometrului RMN.

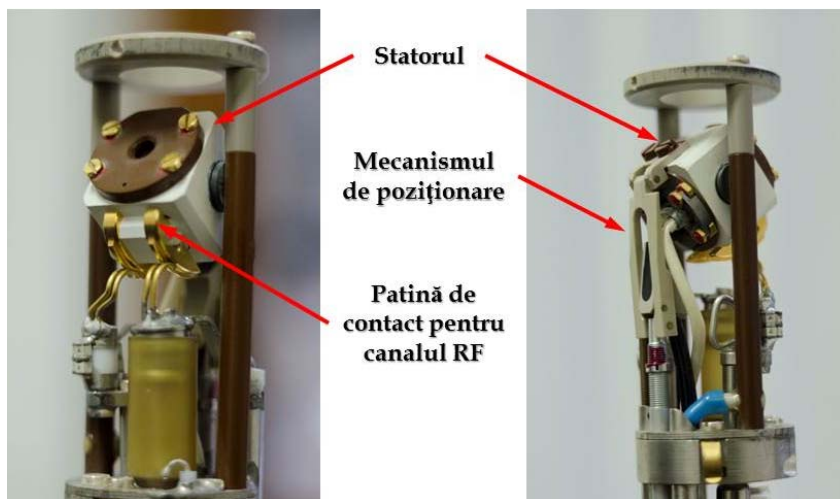
Existența unei astfel de caracteristici la sondele de analiză RUM RMN Bruker a fost posibilă prin conceperea unui stator RUM care să execute o mișcare de re poziționare între:

- *poziția de încărcare/descărcare* (poziția verticală asociată momentelor de introducere și scoatere a CPP din sonda de analiză prin linia/canalul tijei de transfer)
- *poziția de lucru* ( $54,74^\circ$  față de axa verticală)

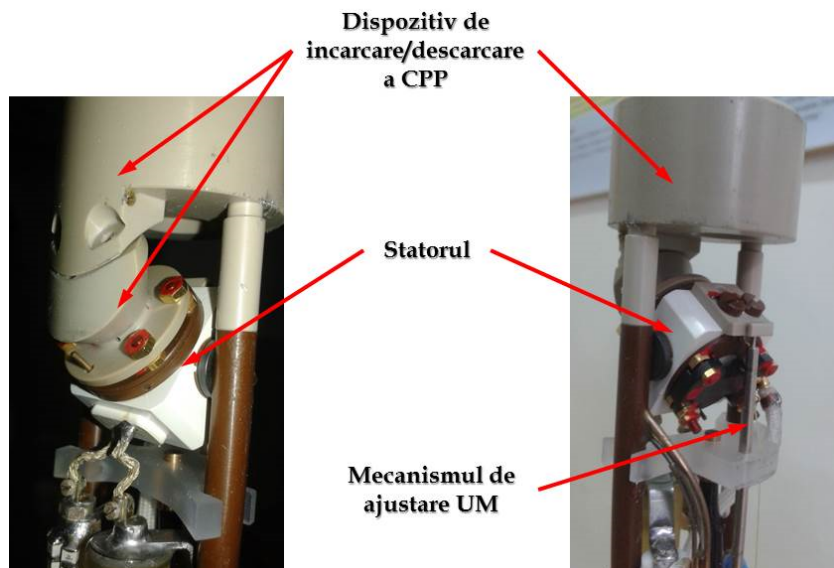
Un efect secundar al acestei caracteristici constructive este apariția unei abateri de la unghiul de  $54,74^\circ$  în cazul poziției de lucru. Acest fapt atrage necesitatea de a verifica și/sau ajusta poziția statorului (adică UM) de câte ori e cazul.

Dezvoltările tehnologice care au urmat au fost îndreptate și asupra eliminării acestui inconvenient, ajungându-se la construcția sondelor de analiză RUM, cu posibilitate de introducere/ejectare pneumatică a CPP, cu statorul sondei de analiză poziționat permanent la unghiul de  $54,74^\circ$ . Inițial acest concept a fost introdus la sondele de analiză ale spectrometrelor RMN cu magneți supraconductori care au diametrul activ mare, de 89 mm. Ulterior, conceptul a fost miniaturizat și a fost astfel posibilă construcția sondelor

de analiză cu diametru exterior de 40 mm, cu stator fix, dedicate magneților cu diametru activ standard de 54 mm. În figurile 3.8 și 3.9 sunt prezentate cele două tipuri de sonde pentru analiză RUM RMN Bruker, cu stator mobil și cu stator fix.



**Figura 3.8.** Partea superioară a sondei de analiză RUM RMN „VT CP MAS 4.0 mm”. Este prezentat în detaliu statorul de tip mobil, care permite permutarea între poziția de încărcare/descărcare și poziția de lucru (în imagine). Sunt evidențiate și patinele de contact ale circuitului RF (stânga) și dispozitivul mecanic de poziționare a statorului (dreapta).



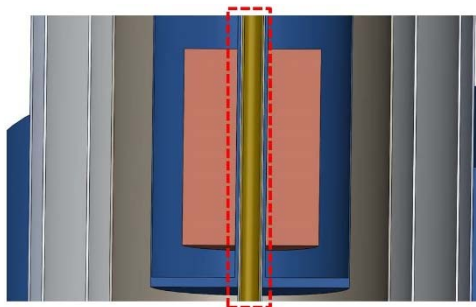
**Figura 3.9.** Partea superioară a unei sonde de analiză RUM RMN „VT CP MAS 2.5 mm”. Este prezentat în detaliu statorul de tip fix și dispozitivul de încărcare/descărcare care permite inserarea CPP (stânga). Este evidențiat dispozitivul mecanic de ajustare a Unghiului Magic (UM) al statorului (dreapta).



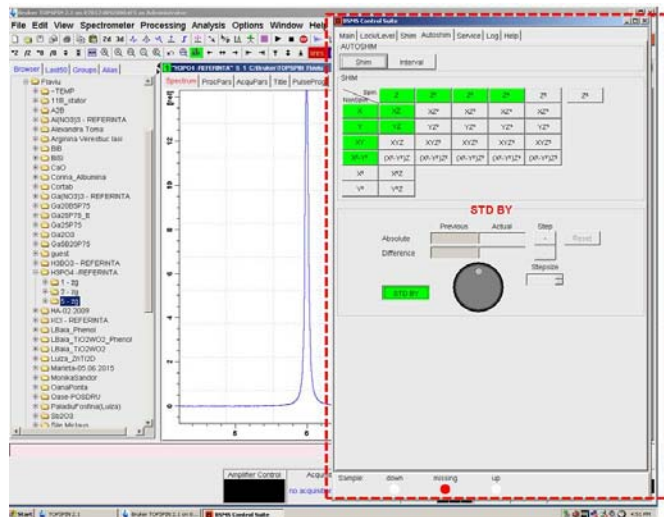
## 5. Omogenizarea câmpului magnetic aplicat (static).

Câmpul magnetic aplicat, generat de bobina supraconductoare, este omogenizat prin intermediul unor bobine supraconductoare și a unor rezistive. Bobinele rezistive se află la temperatura camerei, în interiorul magnetului (figura 3.10).

Sistemul este constituit dintr-un număr de 12 bobine dispuse axial ( $Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5$  și  $Z^6$ ) și respectiv radial ( $X, Y, XY, XZ, YZ, X^2 - Y^2$ ). Omogenizarea câmpului magnetic se face individual, prin ajustarea curentului din aceste bobine<sup>35</sup>. Acest proces se face prin intermediul interfeței grafice (figura 3.11) sau prin intermediul dispozitivului de control extern (figura 3.12), dedicat omogenizării.



**Figura 3.10.** Sistemul bobinelor de omogenizare a câmpului magnetic.



**Figura 3.11.** Interfața grafică (BSMS Control Suite) a programului de control, aparținând spectrometrului Bruker Avance III, TopSpin.

<sup>35</sup> Fiecare bobină RF a sondei de analiză fiind unică, procesul de omogenizare a câmpului magnetic în jurul containerului port-probă (CPP) se face individual pentru fiecare sondă de analiză RUM RMN.

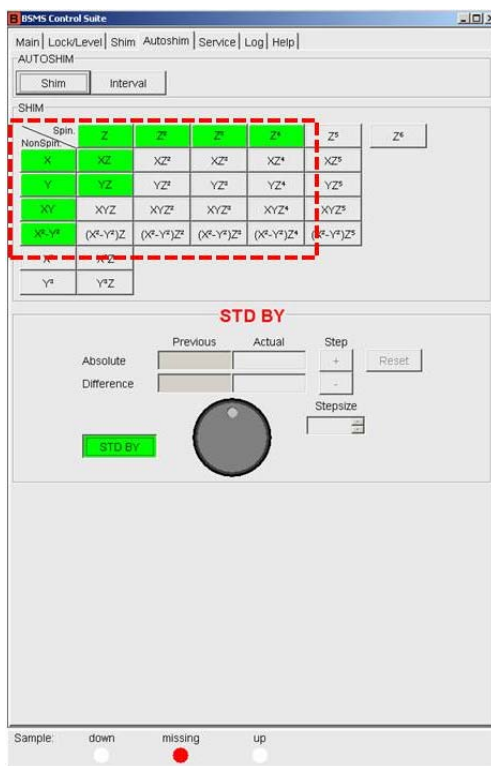
La fel ca și în cazul experimentului de ajustare a unghiului magic ( $54,74^\circ$ ), pentru procesul de omogenizare a câmpului magnetic din jurul containerului port-probă (CPP) se folosesc compuși solizi, acceptați ca și standarde, care sunt extrem de sensibili la neomogenitățile câmpului magnetic aplicat. Unul dintre aceste standarde este Adamantanul ( $C_{10}H_{16}$ ). Liniile spectrale ale carbonului (izotopul  $^{13}C$ ) se îngustează odată cu creșterea omogenității câmpului magnetic în jurul părții superioare a sondei de analiză RUM și implicit a statorului acesteia. În condițiile achiziției semnalului asociat izotopului  $^{13}C$ , se ajustează valoarea curentului electric care trece prin bobinele dispuse axial și radial ale sistemului de omogenizare de la temperatura camerei, a câmpului magnetic aplicat (SOCMA).



**Figura 3.12.** Dispozitivul extern de control aparținând sistemului de omogenizare a câmpului magnetic aplicat (sistemul aflat la temperatura camerei), parte a spectrometrului Bruker. Dispozitivul a fost introdus la începutul anilor '90 odată cu linia de modele DPX.

Pentru modificarea intensității curentului electric care trece prin bobinele rezistive ale sistemului de omogenizare, se selectează bobina dorită (figura 3.13.) și se modifică intensitatea curentului (figura 3.14.) disipat prin respectiva bobină. Se salvează valoarea și se trece la următoarea bobină<sup>36</sup>.




<sup>36</sup> După ajustarea valorilor curentului asociat bobinelor dispuse radial, se revine obligatoriu la reajustarea bobinelor axiale ( $Z_1, \dots, Z_6$ ).

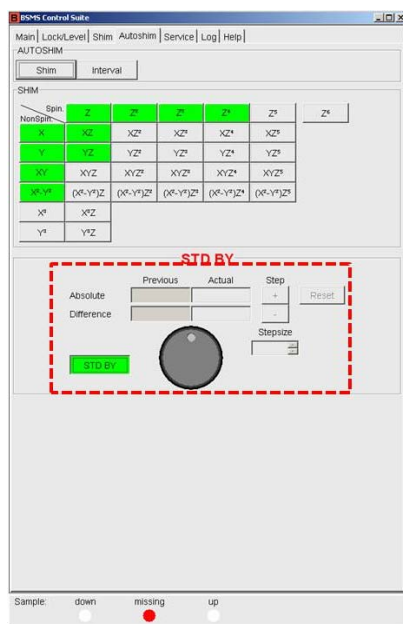


**Figura 3.13.** Zona de selecție a bobinelor sistemului de omogenizare a câmpului magnetic aplicat (SOCMA) din interfața grafică „BSMS Control Suite” a programului de control TopSpin

Pentru modificarea valorilor curentului electric care parcurge fiecare bobină a sistemului de omogenizare a câmpului magnetic aplicat (SOCMA), după ce selectăm bobina pe care dorim să o ajustăm (ex.  $Z_1$ ), se crește sau se scade valoarea existentă anterior astfel:

- manevrarea butonului potențiometric/selector pe care îl regăsim situat în partea de jos a dispozitivului extern de control aparținând sistemului de omogenizare a câmpului magnetic aplicat (vezi figura 3.10.);
- manevrarea butonului potențiometric virtual din interfața grafică „BSMS Control Suite” a programului TopSpin (vezi figura 3. 14.)<sup>37</sup>;
- manevrarea butonului potențiometric aparținând tastaturii dispozitivului de control al sistemului de omogenizare a câmpului magnetic aplicat (SOCMA) (vezi figura 3.15).

<sup>37</sup> Alternativ se poate modifica valoarea curentului care tranzitează bobinele sistemului de omogenizare, sistemul aflat la temperatura camerei, a câmpului magnetic aplicat prin creștere incrementală utilizând butoanele virtuale  și . Valoarea incrementului se definește cu ajutorul funcției asociate și se controlează prin intermediul câmpului virtual .



**Figura 3.14.** Controlul omogenității câmpului magnetic prin intermediul sistemului de SCOMA se poate face prin intermediul interfeței grafice „BSMS Control Suite”.

Dacă prima opțiune este valabilă în cazul spectrometrelor RMN marca Bruker dotate cu sisteme electronice din generația Avance I, următoarele două sunt disponibile doar de la modelele Avance III în sus.

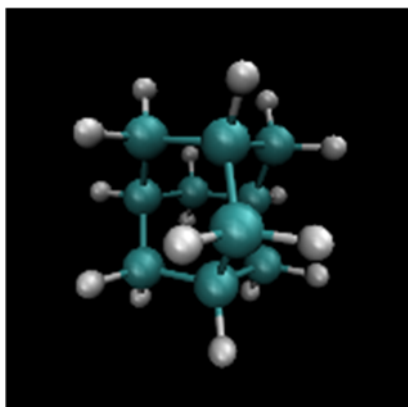


**Figura 3.15.** Dispozitivul extern de control al omogenității câmpului magnetic aplicat, prin intermediul „BSMS Control Suite”, la spectrometrele Bruker din generația Avance III și după. Se poate observa reducerea numărului de taste și funcții comparativ cu echipamentele din generația Avance I (vezi figura 3.10.). Reducerea menționată a fost posibilă prin introducerea multor funcții de control în aplicația „BSM Control Suite”.

Revenind la procesul global de omogenizare a câmpului magnetic aplicat, prin intermediul părții SOCMA de la temperatura camerei, trebuie menționat faptul că o valoare cât mai ridicată a omogenității duce la creșterea sensibilității întregului sistem<sup>38</sup> și astfel se obțin spectre de rezoluție ridicată.

Din punct de vedere al achiziției spectrului  $^{13}\text{C}$  al Adamantanului, în vederea determinării sensibilității și implicit a omogenității câmpului magnetic aplicat, există două opțiuni de protocol utilizabile (denumite și secvențe de puls RF sau programe de puls):

- protocol cu un singur puls RF<sup>39</sup> (în anexa A.3.2 este prezentat schematic un astfel de protocol)
- protocol cu un singur puls și decuplare<sup>40</sup> (în anexa A.3.3. este prezentat schematic un astfel de protocol)



**Figura 3.16.** Structura moleculară a Adamantanului –  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ .

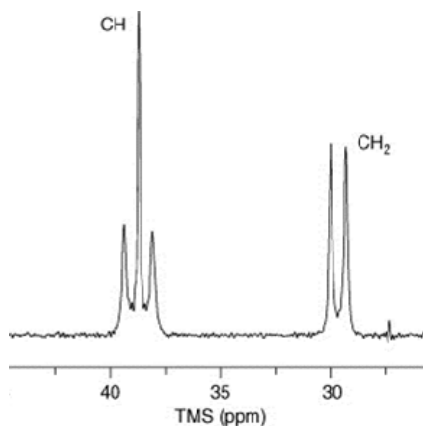
În cazul investigării spectroscopice RMN a izotopului  $^{13}\text{C}$  al adamantanului, nedecuplarea H – C duce la despicarea liniilor spectrale asociate carbonului în două și respectiv trei (figura 3.17), corespunzător pozițiilor echivalente CH (metin) și respectiv  $\text{CH}_2$  (metilen).

Pentru a evita nedecuplarea și a permite evaluarea cât mai exactă a sensibilității prin obținerea unei rezoluții cât mai ridicate, se folosește în majoritatea cazurilor, un protocol cu un singur puls RF și cu decuplare. Astfel pe lângă iradierea, la frecvența de rezonanță a izotopului de analizat (ex  $^{13}\text{C}$  în acest caz) se iradiază pe un alt (alte) canal (-e) RF și izotopul (izotopii) atomului (atomilor) cu care există legături chimice. Astfel se obțin liniile spectrale nedespicate ale speciilor investigate.

<sup>38</sup> Pe lângă gradul de omogenizare a câmpului magnetic aplicat în jurul statorului sondei de analiză (SSA) și implicit a containerului port-probă (CPP) factori care duc la creșterea sensibilității tehnicii RMN RUM sunt: valoarea câmpului magnetic aplicat (i), diametrul CPP (ii), puterea câmpului de radiofrecvență (iii).

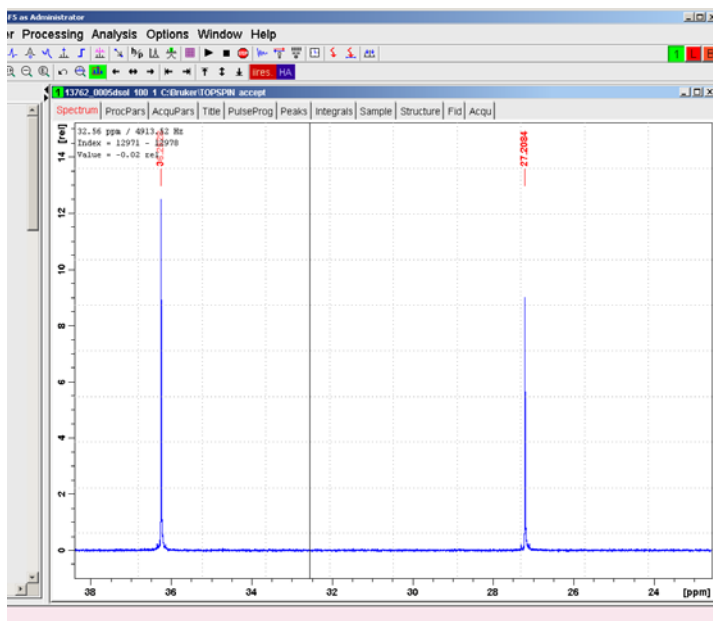
<sup>39</sup> Pulsurile de radiofrecvență generează câmpul magnetic  $B_1$ , care permite manipularea magnetizării momentelor magnetice din sistemul investigat.

<sup>40</sup> Decuplarea se referă la anularea interacțiunii dipolare dintre atomii investigați și cei cu care acesta prezintă legături chimice.



**Figura 3.17.** Spectrul  $^{13}\text{C}$  RUM RMN al Adamantanului. Spectrul obținut cu un protocol cu un singur puls RF și fără decuplare a hidrogenului. Achiziția a fost făcută în cadrul procesului de omogenizare a câmpului magnetic aplicat în jurul statorului (și implicit al CPP) unei sonde de analiză de tipul „VT CP MAS 4.0 mm”. Magnetul supraconductor al spectrometrului pentru care s-a făcut omogenizarea generează 9,4 Tesla și este din categoria UltraShield®.

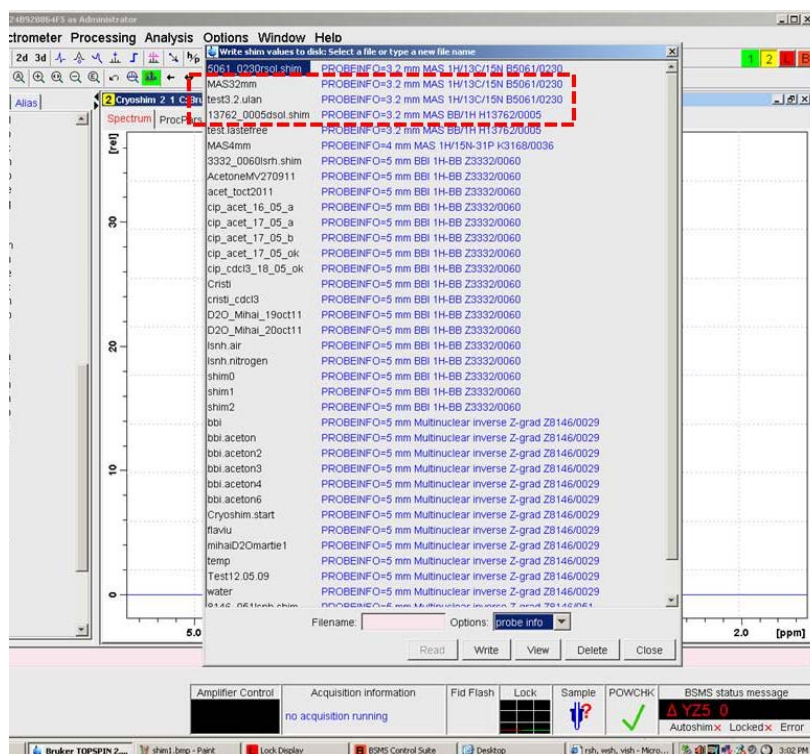
Utilizând protocolul cu un singur puls (canalul X) în combinație cu un protocol de decuplare ( $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ ) s-a obținut o rezoluție a spectrului RUM RMN  $^{13}\text{C}$  de 1,3 Hz (figura 3.18).



**Figura 3.18.** Spectrul  $^{13}\text{C}$  RUM RMN al Adamantanului. Spectrul obținut cu un protocol cu un singur puls RF (canalul X) în combinație cu un puls de decuplare (canal H) care se întinde pe durata perioadelor de iradiere și achiziție ale semnalului  $^{13}\text{C}$ . Rezoluția atinsă este de 1,32 Hz (vezi Anexa A.3.4.)

Atingerea acestui nivel al rezoluției este datorat și existenței unei omogenități foarte ridicate a câmpului magnetic aplicat.

Fișierul cu parametrii obținuți pentru fiecare bobină rezistivă componentă a sistemului de omogenizare a câmpului magnetic aplicat (SOCMA) de la temperatura camerei<sup>41</sup> se salvează în partiția asociată. Pentru a salva, citi, sau vizualiza un astfel de fișier, se utilizează în linia de comandă a programului TopSpin comenzile: *wsh*, *rsh*, *vish*. În momentul salvării se introduc informații caracteristice sondei de analiză (ex. diametru activ al CPP, tipul, configurarea canalelor, etc.)



**Figura 3.19.** Interfața fișierelor sistemului de omogenizare a câmpului magnetic aplicat (SOCMP). Pentru fiecare sondă de analiză RMN trebuie să fie omogenizat câmpul magnetic aplicat în vederea obținerii unei rezoluții cât mai ridicate. (sub 1,5 Hz pentru sondele de analiză asociate magneților cu diametru activ de 54 mm și respectiv 2,5 Hz pentru cei cu diametru active de 89 mm)

Schimbarea configurației spectrometrului RMN datorită utilizării unei alte sonde de analiză (ex. de la *VT CP MAS 4.0* la *VT CP MAS 2,5*) impune și încărcarea fișierului asociat acesteia.

<sup>41</sup> Sistemul primar de omogenizare a câmpului magnetic aplicat este cel de la temperatura de 4,2 Kelvin. Plasarea lui în vasul Dewar implică fabricarea bobinelor dintr-un material supraconductor, iar pe de altă parte omogenizarea se face o singură dată, în momentul energizării magnetului, de către personalul specializat al producătorului.

# Experimente RMN de calibrare a secvențelor de pulsuri

**PULSURI, CALIBRARE, PRECIZIE:** Reușita experimentelor de spectroscopie RMN, în mod special a celor cu rotație la unghiul magic, din punctul de vedere al obținerii informațiilor structurale și dinamice, depind într-un grad extrem de ridicat de protocolul sau secvența de puls folosită. Protocolul este o succesiune extrem de precisă de etape de manipulare a momentelor magnetice asociate spinilor nucleari doriți a fi investigați.

Pentru atingerea rezoluției la nivel atomic sau molecular prin spectroscopia RMN au fost dezvoltate protocoale din ce în ce mai complexe, care să permită manipularea magnetizării momentelor magnetice asociate spinilor nucleari cu precizie ridicată. Mai mult, în vederea menținerii coerenței spinilor nucleari au fost dezvoltate module de secvențe de puls(uri) RF, care au permis extinderea posibilităților de investigare și astfel capacitățile spectroscopiei RMN

Toate aceste capacități depind de utilizarea cu exactitate a unor parametri experimentali cum sunt: puterea de iradiere RF (sau puterea pulsului RF), lungimea (durata în timp) pulsului RF, timpul de repetiție între cicluri excitare – achiziție, timpul de preparare, lungimea și puterea pulsurilor de saturare, timpul și puterea pulsului de inversie, etc. Reușita unei investigații spectroscopice RMN depinde într-un grad și mai ridicat de exactitatea cu care aceștia sunt utilizați în cazul în care avem de a face cu experimente homo-nucleare bidimensionale (2D) sau hetero-nucleare (1D și 2D). În Anexa A 3.2 sunt prezentați parametrii de achiziție care trebuie determinați/specificați cu exactitate pentru un experiment 1D cu un singur puls. Dintre aceștia îi menționăm pe cei care trebuie optimizați, în ordinea în care trebuie să decurgă procesul:

- TD – sau numărul de puncte<sup>42</sup>
- SWH – lărgimea benzii de achiziție
- NS – numărul de scanări/achiziție
- RG – factorul de amplificare al receptorului
- D1 – timpul de repetiție
- P1 – durata pulsului RF<sup>43</sup>

---

<sup>42</sup> Acest parametru este legat de lărgimea benzii de achiziție (SWH). Astfel, pentru o valoare dată a lărgimii benzii de achiziție, dublarea numărului de puncte duce la dublarea timpului de achiziție (AQ).

<sup>43</sup> Durata pulsului RF și puterea utilizată determină puterea de radiofrecvență caracteristică sondei de analiză utilizată



- PL1 – nivelul de putere utilizat<sup>44</sup>

Optimizarea este necesară chiar dacă se folosește același tip de sondă de analiză, deoarece acestea sunt construcții identice. Fiecare prezintă un grad de unicitate ridicat.

Pentru a evalua complexitatea experimentelor RUM RMN, în Anexa A 4.1 este prezentată secvența de puls RF, parametrii de achiziție și spectrul pentru un experiment hetero-nuclear 2D  $^{71}\text{Ga} - ^{31}\text{P}$  de tip HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence).

## 1. Timpul de repetiție

În continuare, este prezentată succesiunea etapelor necesare a fi parcurse pentru calibrarea timpului de repetiție și a lungimii pulsurilor RF.

**P1.** Se setează parametri **TD** și **SWH** astfel încât să poată fi achiziționată întreaga evoluție liberă a magnetizării (ex. TD = 2048, SWH = 100000 Hz<sup>45</sup>). În anexa A 4.2 este prezentat un exemplu pentru situația când acest parametru este incorect și respectiv corect calibrat.

**P2.** Se utilizează un factor de amplificare al receptorului (**RG**) cu o valoare cât mai ridicată, urmând a fi redusă<sup>46</sup> treptat în această etapă de optimizare a parametrilor. Îngustarea fizică a lărgimii benzii de achiziție se face prin creșterea valorică a factorului RG. De obicei acestea sunt valori ale lui  $2^n$ , unde  $n$  este număr natural.

**P3.** Se setează numărul de repetiții **NS** la valoarea  $2^{47}$

**P4.** Se setează parametrul „lungimea pulsului – **P1**” la o valoare cât mai mică (ex. între 1,5 și 2,5  $\mu\text{s}$ ).

**P5.** Se setează parametrul „nivelul de putere – **PL1**” la o valoare de 6, sau 12 dB.

**P6.** Se accesează interfața de optimizare a parametrilor cu ajutorul comenzii „**popt**”.

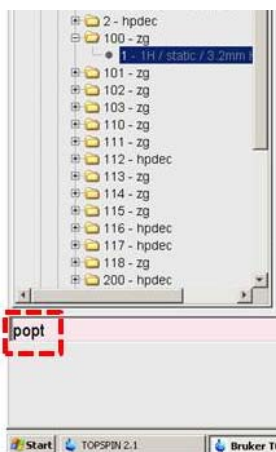
---

<sup>44</sup> Între parametrii PL1 și PL1W exista o corelație directă. Modificarea valorică a unuia duce automat la modificarea celuilalt. Puterea maximă posibil a fi generată de amplificator se obține pentru PL1 = -6 dB.

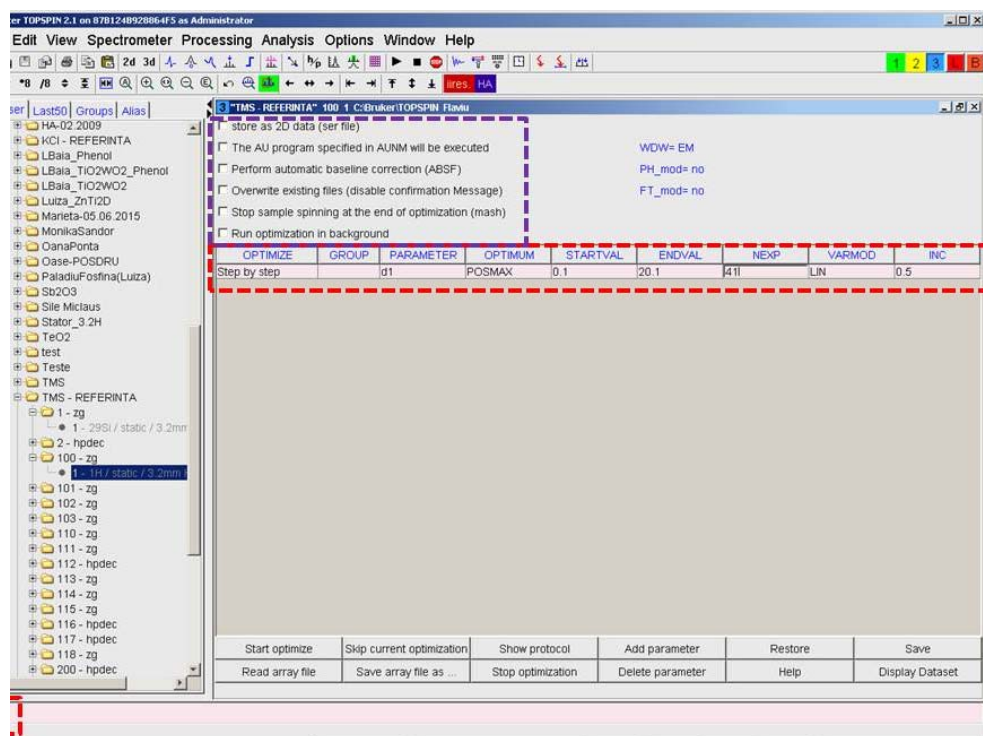
<sup>45</sup> Aceste valori depind chiar și pentru același tip de izotop, de la o probă la alta. În general, pentru izotopii cu spinul nuclear  $I = \frac{1}{2}$  aceste valori sunt mai mici și cresc odată cu valoarea spinului nuclear.

<sup>46</sup> Factorul de amplificare al receptorului (RG) determină calitatea Raportului Semnal Zgomot (RSZ). Astfel, pentru a-l crește se îngustează lărgimea benzii până la evitarea trunchierii semnalului (amplitudinii) de achiziționat.

<sup>47</sup> Pentru a avea cel puțin o repetiție și astfel a putea observa influența parametrului „timp de repetiție – D1” asupra capacității de înregistrare a intensității maxime a semnalului.



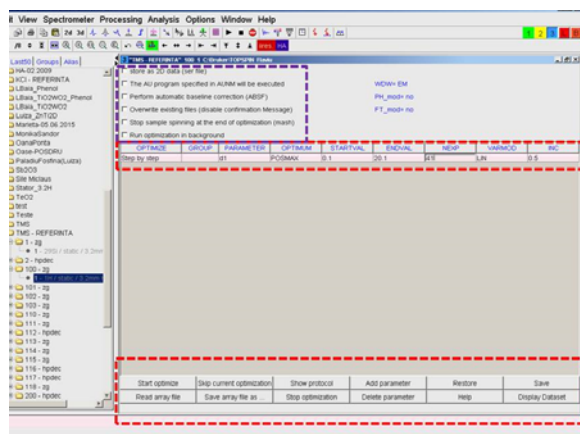
P7.În interfața de optimizare se selectează parametrul dorit a fi optimizat (timpul de repetiție –  $D1^{48}$ ), valoarea inițială<sup>49</sup>, valoarea finală și incrementul (pasul).



P8.Se inițiază procesul de optimizare prin activarea butonului virtual „Start Optimization” din partea inferioară a interfeței de optimizare a programului TopSpin.

<sup>48</sup> Întotdeauna se începe cu parametrul acesta.

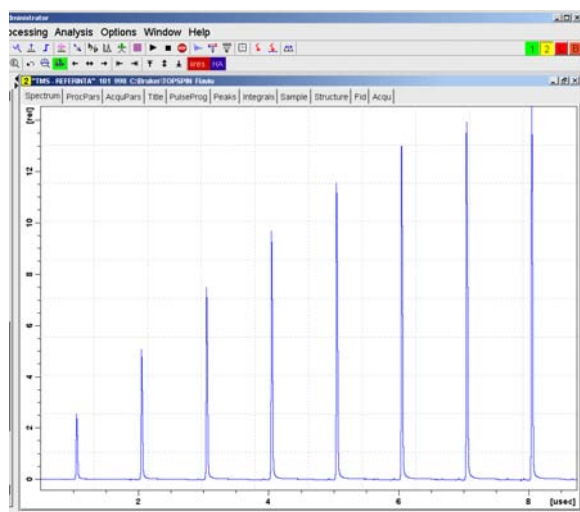
<sup>49</sup> De obicei se pleacă de la 100 de milisecunde – cu precădere în cazul compușilor de referință.



Se pot selecta mai mulți parametri care urmează să fie optimizați într-o secvență succesivă. Pentru a adăuga sau elimina un parametru dorit a fi optimizat din această listă, se utilizează butoanele virtuale de comandă din partea inferioară a interfeței.

Rezultatul optimizării este prezentat automat la finalul procesului. În cazul optimizării parametrului **D1** trebuie să fie observabilă o creștere a intensității semnalului achiziționat odată cu apropierea și apoi depășirea valori egale cu timpul de relaxare  $T_1$ .

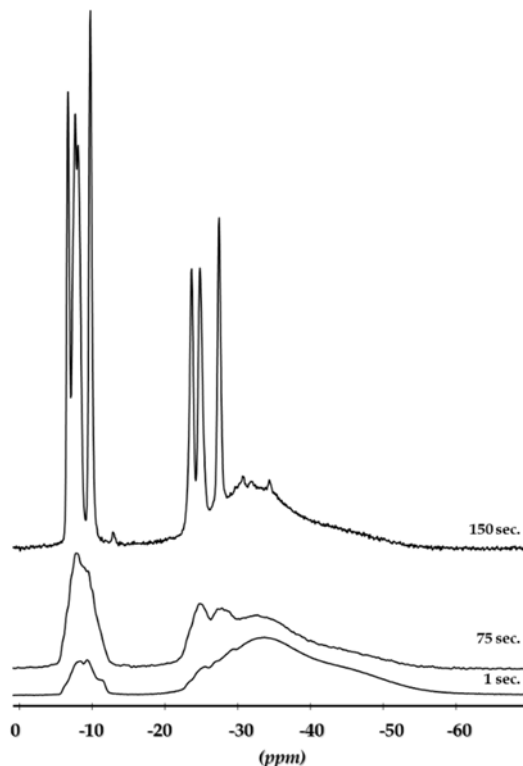
Pentru experimentele care se doresc a fi efectuate, se va folosi o valoare a parametrului **D1** egală cu valoarea (timpul în cazul de față) pentru care intensitatea semnalului nu mai crește<sup>50</sup> (figura 4.1), obținută în urma procesului de optimizare.



**Figura 4.1.** Optimizarea parametrului D1. Intensitatea semnalului RMN crește odată cu creșterea intervalului de repetiție (dintre două pulsuri succesive) până la o valoare ce depășește  $T_1$

<sup>50</sup> Este recomandată alegerea celei de-a doua valori din șirul pentru care intensitatea semnalului recepționat are amplitudinea maximă.

În cazul în care timpul de repetiție este mult prea mic, comparativ cu necesarul ( $T_1$ ), se ajunge la rezultate total eronate. Mai exact, în cazul sistemelor policristaline care conțin două sau mai multe tipuri de unități structurale de bază în care izotopul investigat este prezent, se poate ajunge până la neidentificarea unor structuri.



**Figura 4.2.** Spectrul RUM RMN  $^{31}\text{P}$  al  $(\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O})_{10}(\text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO})_{90}$  achiziționat cu diferite valori ale timpului de repetiție (D1)

În figura 4.2 este prezentat rezultatul investigării  $^{31}\text{P}$  RUM RMN a sistemului  $(\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O})_{10}(\text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO})_{90}$ . Utilizarea unui timp de repetiție neadecvat a dus la obținerea unui spectru RMN 1D din care se identifică tipurile de unități structural fosfatice existente ( $Q_1$  și  $Q_2$ ) însă nu s-a putut determina existența unor faze cristaline. Înregistrarea unui nou spectru cu un timp de repetiție de 75 de secunde indică schimbări consistente în forma liniei spectrale însă nici cu această valoare nu a fost posibilă identificarea unităților structural cristaline. Creșterea intervalului de repetiție a ciclurilor puls RF – achiziție la 150 de secunde a permis obținerea unor informații complet diferite de cele obținute în experimentele/achizițiile anterioare, când parametrul **D1** era greșit calibrat.

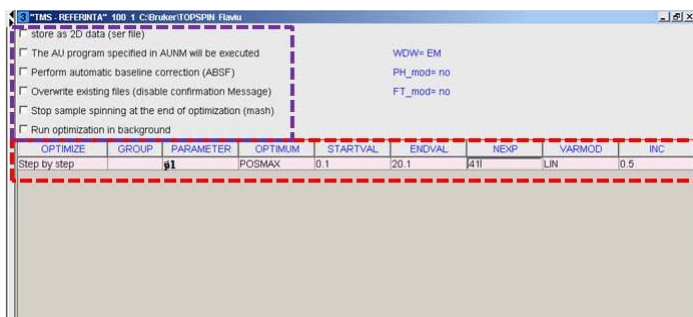
## 2. Lungimea pulsurilor RF

Cu parametrii **TD**, **SWH**, **RG**, **NS** setați inițial și **D1** determinat în urma procesului de optimizare anterior se trece la optimizarea parametrului **P1**.

În condițiile în care interfața grafică a procesului de optimizare este încă activă, se poate înlocui parametrul dorit a fi optimizat (exemplu în loc de **D1** se completează **P1**). Dacă programul a fost abandonat sau se începe cu optimizarea parametrului **P1** se activează programul de optimizare prin comanda „**popt**”. Apoi se parcurg etapele:

**P1.** Se utilizează parametri **TD** și **SWH** calibrați anterior astfel încât să poată fi achiziționată întreaga evoluție liberă a magnetizării.

**P2.** Se înlocuiește/selectează parametrul de optimizat (**p1**)



**P3.** Se stabilesc limitele (lungimea pulsului) între care să se facă optimizarea (ex. 0,1 secunde pana la 20,1 secunde) și incrementul.

**P4.** Se inițiază procesul prin activarea butonului virtual „**Start optimization**”. Fișierul asociat procesului de optimizare va fi salvat automat ca și procesarea 999 a experimentului în curs.

În anexa A 4.3 este prezentat un exemplu pentru situația când acest parametru este incorect și respectiv corect calibrat

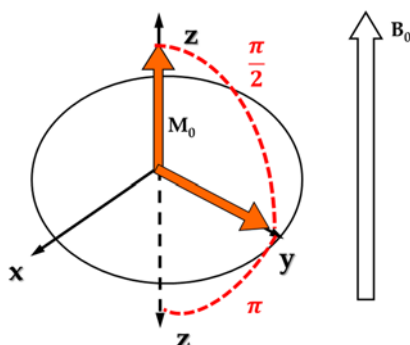
În cazul spectroscopiei RUM RMN a sistemelor solide este des întâlnită situația în care timpul de relaxare ( $T_1$ ) este lung spre foarte lung (exemplu zeci sau sute de secunde). În aceste condiții și datorită necesității unui număr ridicat de repetiție care conduc la obținerea unui raport semnal zgomot suficient de ridicat pentru spectroscopia de înaltă rezoluție, optimizarea pentru lungimea pulsurilor RF de  $90^\circ$  și  $180^\circ$  se face cu un compus de referință. Acesta este, de obicei, în stare de agregare lichidă și are timpul de relaxare mult mai scurt.

Spre deosebire de parametrul **D1** care variază de la un sistem investigat la altul (acesta depinde de timpul de relaxare spin- rețea  $T_1$ ), parametrul **P1** (lungimea pulsului) depinde în principal de caracteristicile constructive ale sondei de analiză<sup>51</sup> și astfel se pot face optimizările utilizând compuși standardizați. În cazul parametrului **P1** este necesară determinarea timpilor caracteristici pentru a poziționa magnetizarea netă în plan transversal și/sau în plan longitudinal ( $-Z$ )<sup>52</sup>, adică așa numitele pulsuri  $\frac{\pi}{2}$  și  $\pi$  (figura 4.3). În

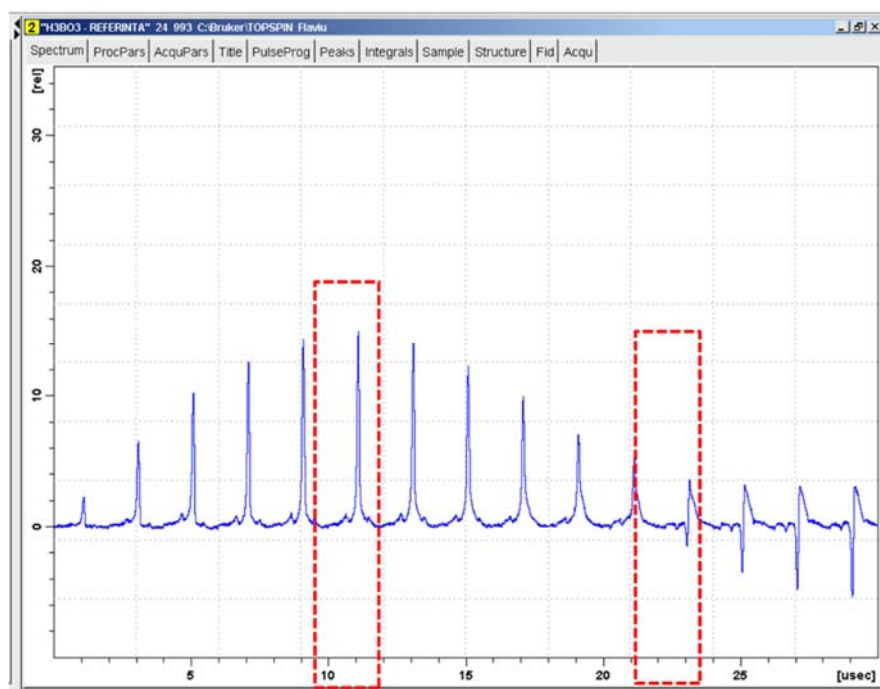
<sup>51</sup> Și de factorul de calitate al bobinei circuitului RF al sondei de analiză, care depinde de factorul de umplere, deci de volumul și conținutul CPP și al sistemului supus investigării care se regăsește în interiorul acestuia din urmă.

<sup>52</sup> Relativ la axa verticală  $[-Z, Z]$  care coincide cu direcția câmpului magnetic aplicat.

figura 4.4 este prezentat rezultatul procesului de optimizare pentru parametrul **P1**. Este necesar ca procesul de optimizare să se întindă pe un interval de timp care să cuprindă atât maximum asociat pulsului  $\frac{\pi}{2}$  cât și valoarea de zero pentru  $\pi$ .



**Figura 4.3.** Spectrul Evoluția magnetizării nete într-un sistem de coordonate cartezian sub acțiunea unui puls RF de  $90^\circ$  [1].



**Figura 4.4.** Optimizare pentru lungimea pulsului (P1). Se observă forma de sinusoidă pe care trebuie să o aibă rezultatul procesului de optimizare.

Pentru identificarea cu exactitate a timpului necesar plasării magnetizării în planul transversal, este nevoie să se determine cu exactitate timpul necesar pentru o rotație completă ( $2\pi$ ) urmând ca această valoare să fie împărțită la 4. Dacă valoarea astfel rezultată este mult diferită față de valoarea observată direct pentru unghiul  $\pi/2$ , înseamnă că

valoarea timpului de repetiție care a fost utilizat pentru optimizarea parametrului **P1** a fost mult prea scurtă în raport cu timpul  $T_1$ .

Pentru investigarea izotopilor  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  și  $^{29}\text{Si}$  în sistemele aflate în stare de agregare solidă, lichidă, gazoasă sau supercritică, standardul pentru deplasarea chimică este compusul lichid tetrametilsilan (TMS) care are formula chimică  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  [2]. Plecând de la acest standard lichid (0 ppm pentru  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  și  $^{29}\text{Si}$ ) se pot utiliza, ca și standarde indirecte, și alți compuși chimici aflați în stare solidă. Adamantanul este unul dintre aceștia. Pe lângă această utilizare ca standard indirect, compusul este utilizat pentru determinarea lungimii pulsului RF necesară pentru a plasa magnetizarea netă în planul  $XOY$  (vezi figura 4.3), deci pentru calibrarea pulsului  $\frac{\pi}{2}$ .

În continuare vor fi prezentate condițiile experimentale practice pentru determinarea pulsurilor  $\frac{\pi}{2}$  pentru câteva specii nucleare uzuale, bazate pe standardul TMS.

## 2.1. Pulsul de $90^\circ$ pentru $^1\text{H}$

PROTOCOL (Secvența de puls)		zg0		
	detalii	secvența 1D care utilizează faza 0 <sup>53</sup> indiferent de unghiul la care este rotită magnetizarea		
CONFIGURAȚIE CANALE RF		F1:	<sup>1</sup> H	
		F2:	off	
PARAMETRII DE OPTIMIZAT		P1		
	Start	1 μs	Increment	1 μs
PARAMETRII DE ACHIZIȚIE				
	TD	4k	NS SWH RG D1	4
	DS	0		16K
	AQ	0,128 sec		16 <sup>54</sup>
	DE	4,79		5 sec
	PL1	6 dB		
PARAMETRII DE PROCESARE				
	SI	4k	PARAMOD	1D
	WDW	EM	PH mod	quad
	LB	4	ME	no
	FT mod	fqc	PKNL	TRUE
	Baseline corr.	ABS		

<sup>53</sup> Detecție de fază de tip cuadratură.

<sup>54</sup> Trebuie să corespundă valorii de intrare ADC (Analog Digital Converter).

La sfârșitul optimizării se recomandă reluarea procesului între limite mai mici ( în jurul valorii de timp a maximului) cu valoare incremental mai mică (ex. 0.2  $\mu$ s).

## 2.2. Pulsul de 90° pentru $^{13}\text{C}$

PROTOCOL (Secvența de puls)		zg0		
	detalii	secvența 1D care utilizează faza 0 <sup>55</sup> indiferent de unghiul la care este rotită magnetizarea		
CONFIGURAȚIE CANALE RF		F1:	13C	
		F2:	1H	
PARAMETRII DE OPTIMIZAT		P1		
	Start	1 μs	Increment	2 μs
PARAMETRII DE ACHIZIȚIE				
	TD	4k	NS	4
	DS	0	SWH	16K
	AQ	0,128 sec	RG	16 <sup>56</sup>
	DE	6,5	D1	60 sec
	PL1	3 dB	PL12	9.07 dB
	CPDPRG1	tppm15	PCPD2	18.5 μs
	O2	val. mijloc 1H		
PARAMETRII DE PROCESARE				
	SI	4k	PARAMOD	1D
	WDW	EM	PH mod	quad
	LB	4	ME	no
	FT mod	fqc	PKNL	TRUE
	Baseline corr.	ABS		

<sup>55</sup> Detecție de fază de tip cuadratură.

<sup>56</sup> Trebuie să corespundă valorii de intrare ADC (Analog Digital Converter).



### 2.3. Pulsul de 90° pentru $^{29}\text{Si}$

PROTOCOL (Secvența de puls)		zg0		
	detalii	secvența 1D care utilizează faza 0 <sup>57</sup> indiferent de unghiul la care este rotită magnetizarea		
CONFIGURAȚIE CANALE RF		F1:	<sup>29</sup> Si	
		F2:	off	
PARAMETRII DE OPTIMIZAT		P1		
	Start	1 μs	Increment	1 μs
PARAMETRII DE ACHIZIȚIE				
	TD	16k	NS  SWH  RG  D1	1200
	DS	0		149253
	AQ	0,05 sec		16k <sup>58</sup>
	DE	4,79		1 sec
	PL1	0 dB		
PARAMETRII DE PROCESARE				
	SI	8k	PARAMOD	1D
	WDW	EM	PH mod	quad
	LB	2	ME	no
	FT mod	fqc	PKNL	TRUE
	Baseline corr.	ABS		

### 2.4. Pulsul de 90° pentru $^{11}\text{B}$

Pentru izotopul activ RMN al borului ( $^{11}\text{B}$  – spin  $I = \frac{3}{2}$ ) ca și standard este acceptat  $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$  [2]. Alternativ se poate folosi ca și standard indirect soluția de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (ca și 1,1 ppm) sau compusul solid  $\text{NaBH}_4$ .

<sup>57</sup> Detecție de fază de tip cuadratură.

<sup>58</sup> Trebuie să corespundă valorii de intrare ADC (Analog Digital Converter).

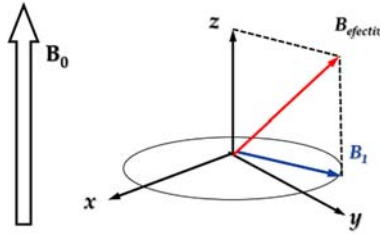
PROTOCOL (Secvența de puls)		zg0		
	detalii	secvența 1D care utilizează faza 0 <sup>59</sup> indiferent de unghiul la care este rotită magnetizarea		
CONFIGURAȚIE CANALE RF		F1:	11B	
		F2:	off	
PARAMETRII DE OPTIMIZAT		P1		
	Start	1 μs	Increment	1 μs
PARAMETRII DE ACHIZIȚIE				
	TD	16k	NS SWH RG D1	512
	DS	0		149253
	AQ	0,054 sec		512 <sup>60</sup>
	DE	4,79		1 sec
	PL1	3 dB		
PARAMETRII DE PROCESAR				
	SI	8k	PARAMOD	1D
	WDW	EM	PH mod	quad
	LB	2	ME	no
	FT mod	fqc	PKNL	TRUE
	Baseline corr.	ABS		

### 3. Determinarea puterii de Radiofrecvență (RF)

Puterea de radiofrecvență (RF) este o altă modalitate de a descrie câmpul magnetic  $B_1$ , generat pentru perioade extrem de scurte de timp (micro secunde), care împreună cu câmpul magnetic aplicat ( $B_0$ ) duc la obținerea unui câmp magnetic efectiv  $B_{\text{efectiv}}$  care acționează asupra momentelor magnetice (figura 4.5).

<sup>59</sup> Detecție de fază în cuadratură.

<sup>60</sup> Trebuie să corespundă valorii de intrare ADC (Analog Digital Converter).

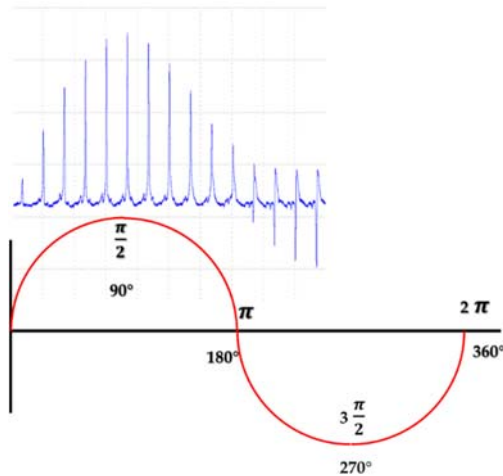


**Figura 4.5.** Câmpul magnetic efectiv care acționează asupra magnetizării nete este rezultatul câmpului magnetic aplicat și al celui generat de pulsul RF.

Puterea câmpului de radiofrecvență depinde de construcția sondei de analiză RUM RMN. Puterea câmpului RF ( $\omega_{RF}$ ) este descrisă de următoarea formulă [3]:

$$\frac{\omega_{RF}}{2\pi} = \frac{1}{2 t_{180}} \text{ (Hz)},$$

unde  $t_{180}$  este timpul necesar pentru a inversa magnetizarea netă din lungul axei Z cu  $180^\circ$  (adică orientate în direcția  $-Z$ ) (figura 4.6).



**Figura 4.6.** Evoluția magnetizării nete sub influența câmpului  $B_{efectiv}$ , rezultat al câmpurilor  $B_0$  (aplicat) și  $B_1$  generat de pulsul RF. Timpul necesar pentru o rotație completă depinzând de puterea amplificatorului și al canalului RF care se termină cu sonda de analiză

Astfel, în cazul experimentului de optimizare a lungimii pulsului pentru  $^1H$  (figura 4.4.) care s-a făcut cu o atenuare de 3 dB și unde am identificat un timp de  $22,5 \mu s$  necesar pentru a inversa cu  $180^\circ$  magnetizarea netă, puterea câmpului de radiofrecvență este:

$$\frac{\omega_{RF}}{2\pi} = \frac{1}{2 \times 22,5 \times 10^{-6}} = 22,2 \text{ kHz}$$

$$\omega_{RF} = 2\pi \times 22,2 \text{ kHz}$$

$$\omega_{\text{RF}} = 139,416 \text{ kHz.}$$

## Bibilografie

1. R.V.F. Turcu; Polycrystalline Materials study by Nuclear Magnetic Resonance, „Babes-Bolyai” University, 2007
2. R.K. Harris, E.D. Bakers, S.M. Cabral de Menezes, P. Granger, R.E. Hoffman, K.W. Zilm; Pure Appl. Chem., Vol. 80, No. 1, pp. 59–84, 2008;
3. Melinda J. Duer; Solid State NMR Spectroscopy: Principles and Applications; John Wiley & Sons, 2002.

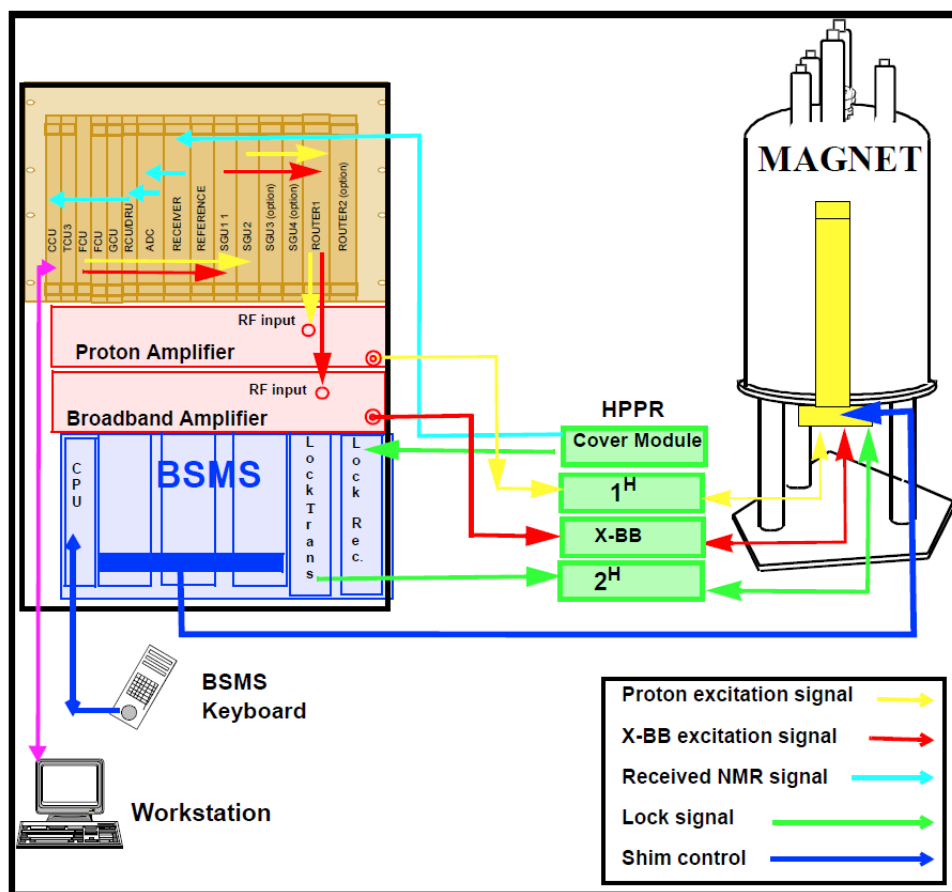


## Anexe

**Anexa 2.1.** Consola spectrometrului RMN Bruker Avance III, 14,1 Tesla (600 MHz) echipament aflat în dotarea Centrului Național de Rezonanță Magnetică (CNRM) - Universitatea „Babeș-Bolyai”, dedicat investigării sistemelor solide: caracteristici tehnice, vedere de ansamblu și prezentare schematică a canalelor semnalelor RF.

CARACTERISTICI TEHNICE		
TIP	Avance III	Mono Bay
NUMĂR DE CANALE RF	2	
SISTEM DE ACHIZIȚIE	1	AQS/3
COMUNICARE	1	IPSO
NUMĂR DE CANAL FIXE	1	$^1\text{H}$
	Frecvența	200 – 600 MHz
	Amplificator	BLAH 300 E
	Putere	300 W
NUMĂR DE CANALE VARIABILE	1	X (Broad Band)
	Frecvența	6 – 365 MHz
	Amplificator	BLAX 500 E
	Putere	500 W
NUMĂR DE CANALE DE REFERENCE	1	
SISTEMUL DE MANAGEMENT AL MAGNETULUI	1	BSMS/2

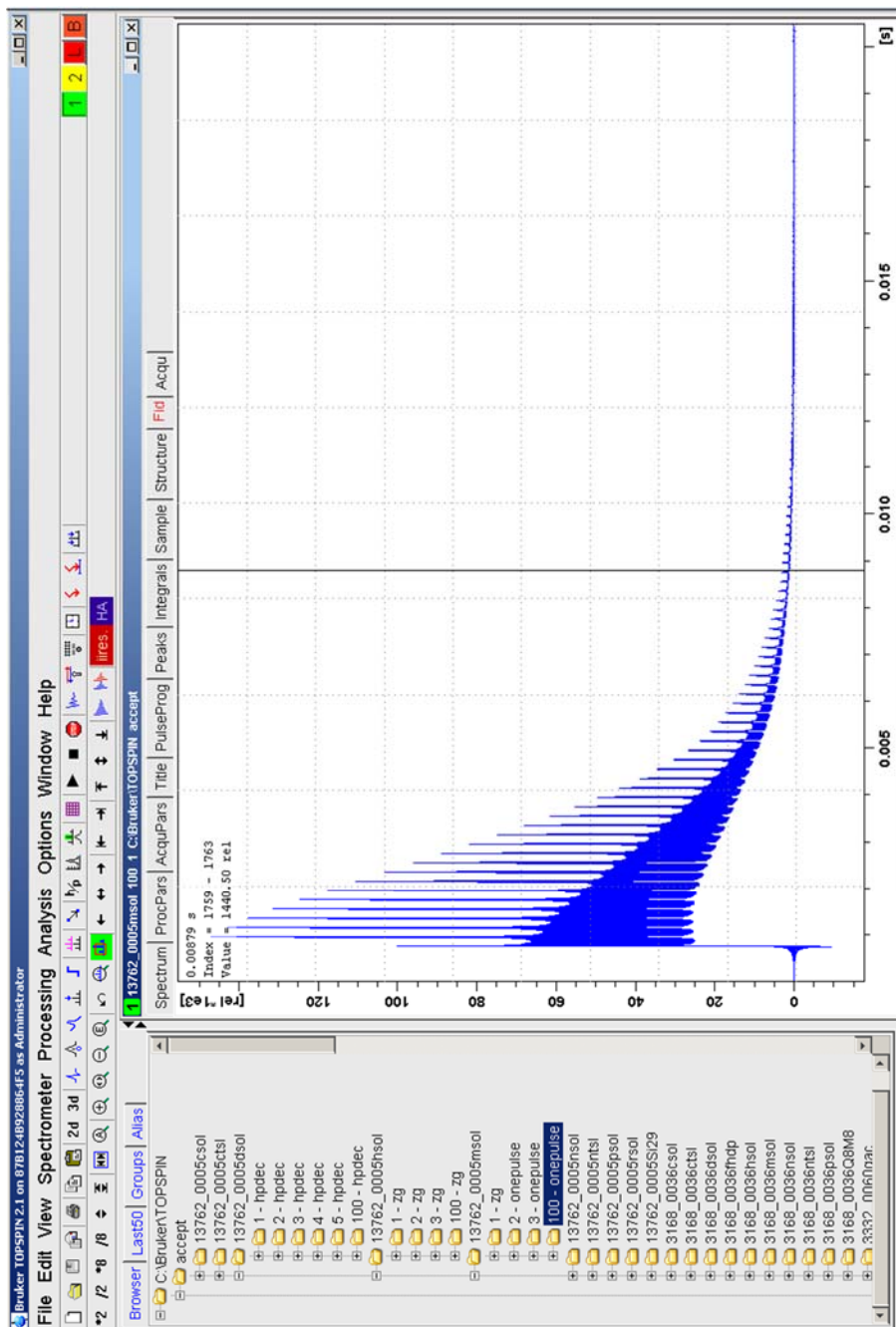




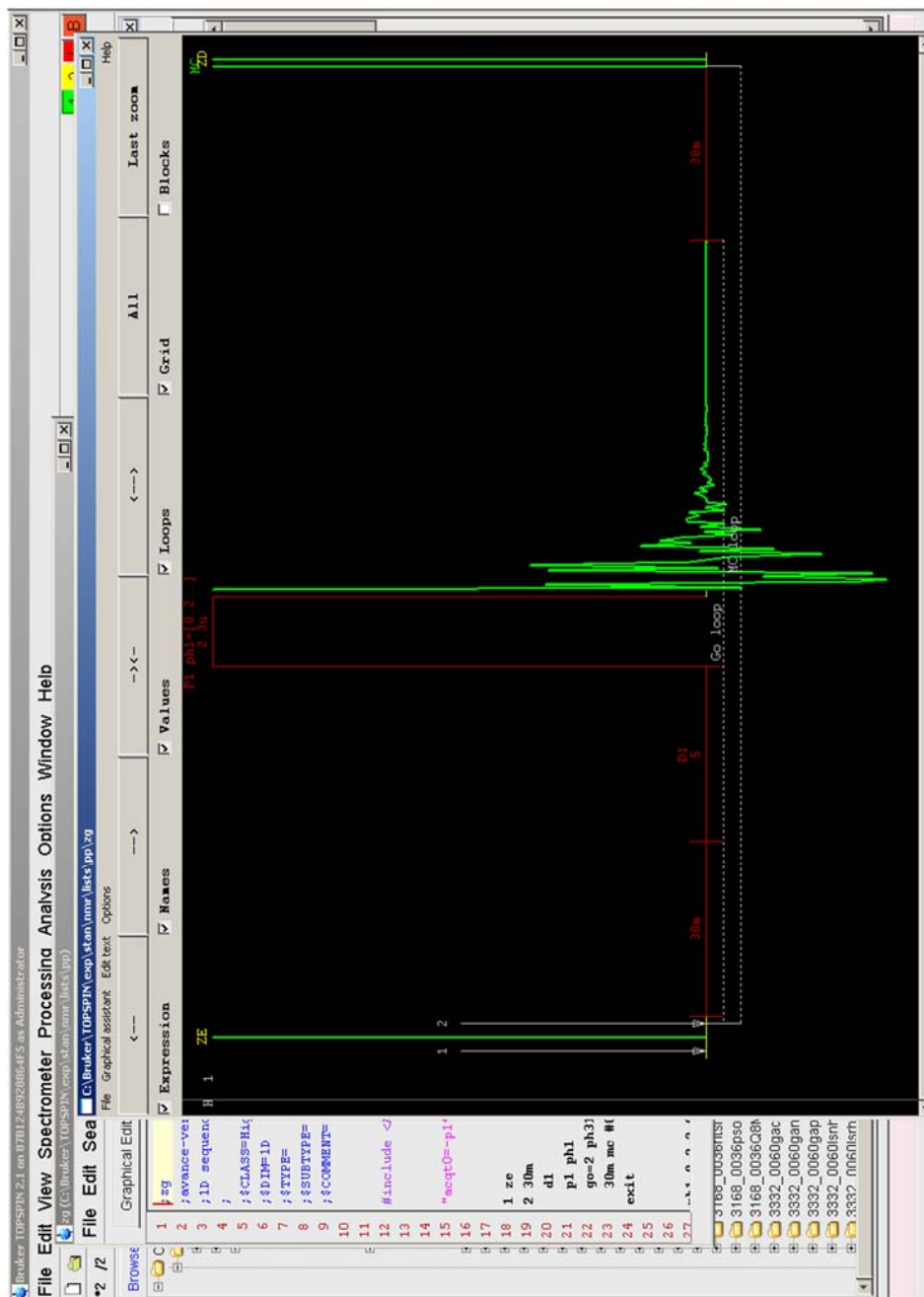
[1] Bruker Corporation, NMR Hardware Users Guide, version 001, [http://www.pascal-man.com/pulseprogram/avance/AVANCE-nmr\\_hardware.pdf](http://www.pascal-man.com/pulseprogram/avance/AVANCE-nmr_hardware.pdf)



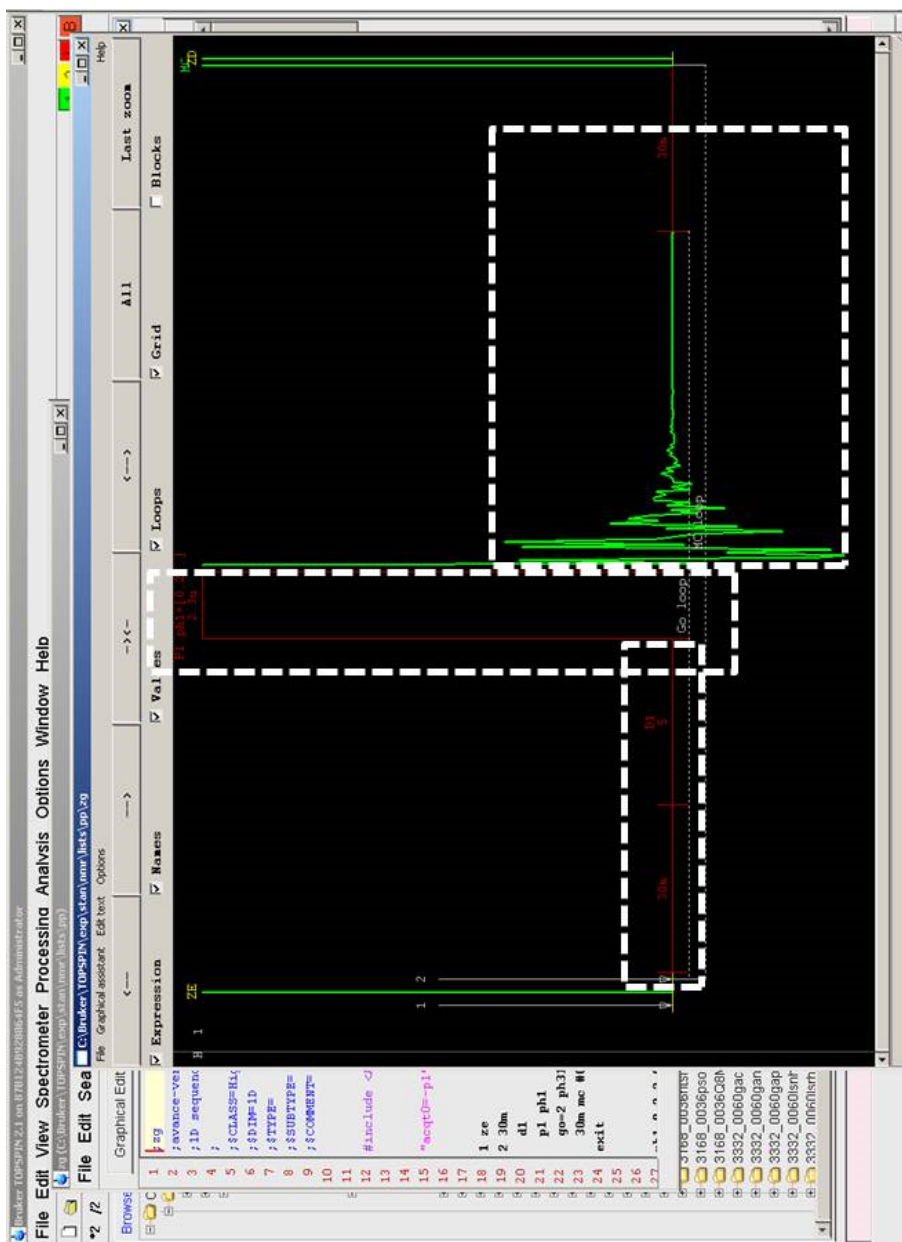
**Anexa 3.1.** Stabilitatea mecanică a ansamblului stator și construcția dispozitivului de ajustare a acestuia din urmă fac posibilă alinierea cu precizie de secunde a unghiului magic și obținerea unor semnale pentru mai mult de 0,12 milisecunde.



Anexa 3.2. Reprezentarea schematică și parametrii de achiziție a unui protocol cu un singur puls RF.

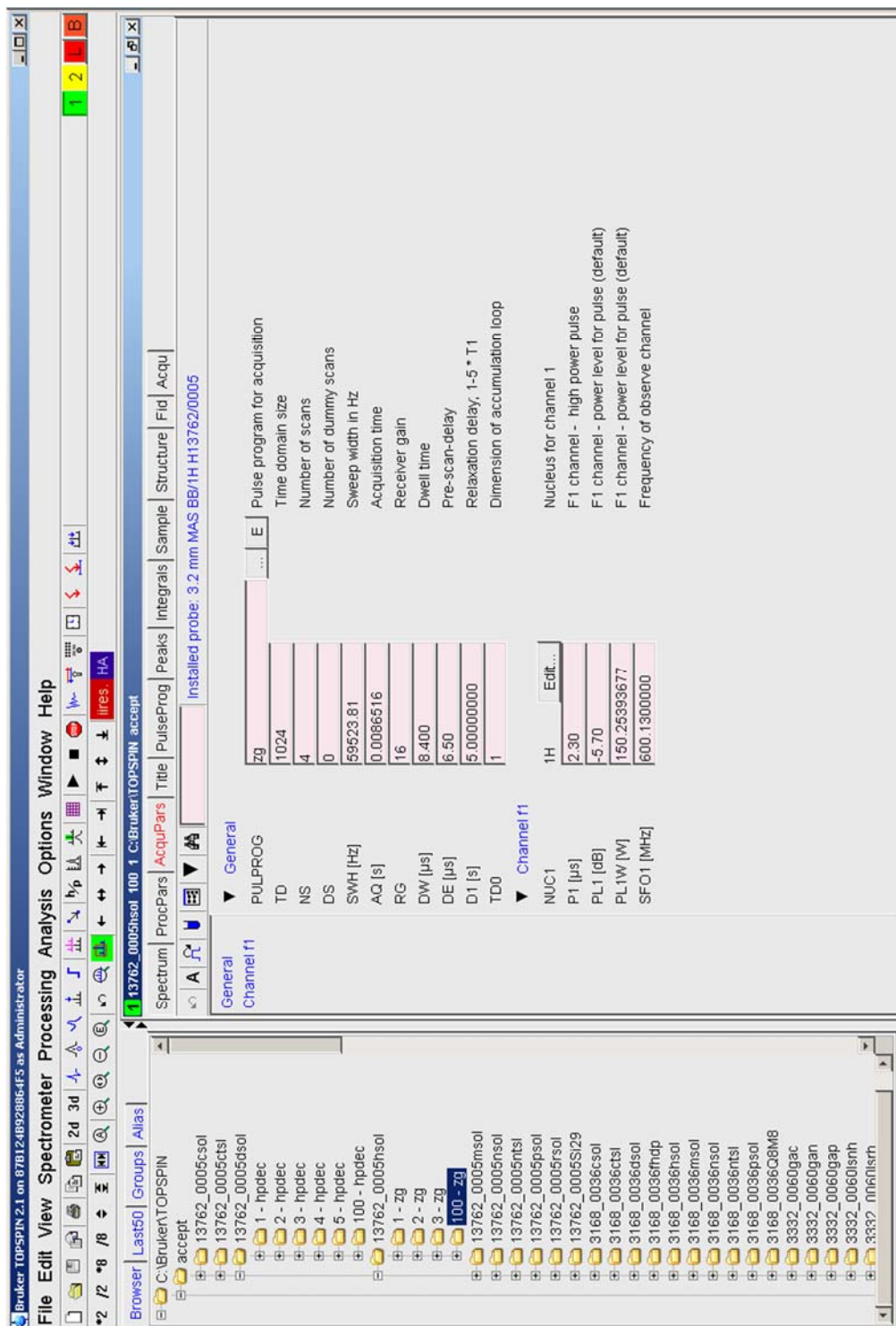


În acest caz, canalul activ este cel fix (sau H), frecvența de rezonanță fiind calibrată pentru iradierea și înregistrarea spectrului  $^1\text{H}$ .

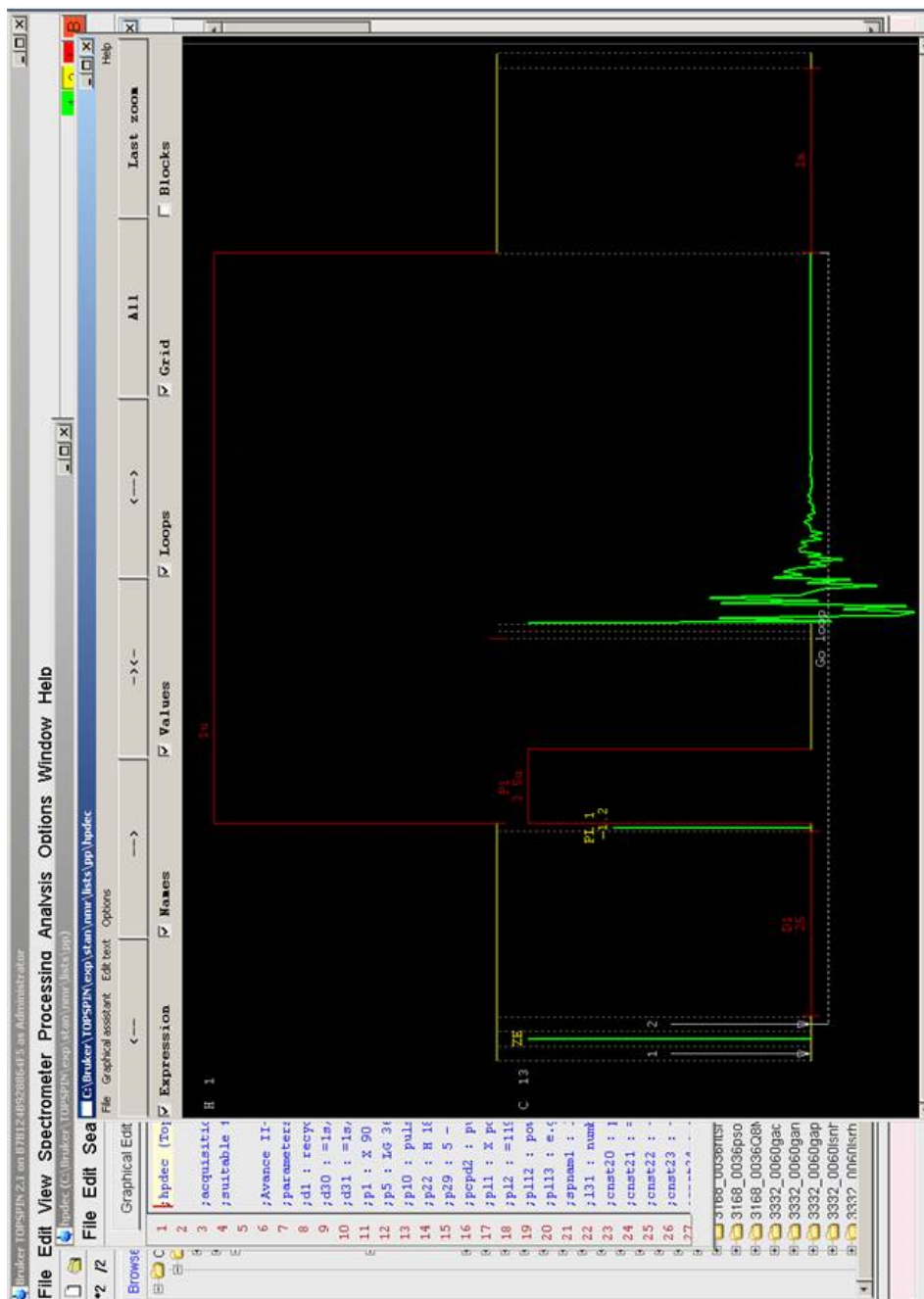


În prezentarea schematică anterioară se observă cele trei zone distincte ale protocolului cu un singur puls și fără decuplare (nume de cod Bruker – ZG) și anume (de la stânga la dreapta):

- zona de preparare
- zona pulsului RF
- zona de achiziție a evoluției libere a magnetizării

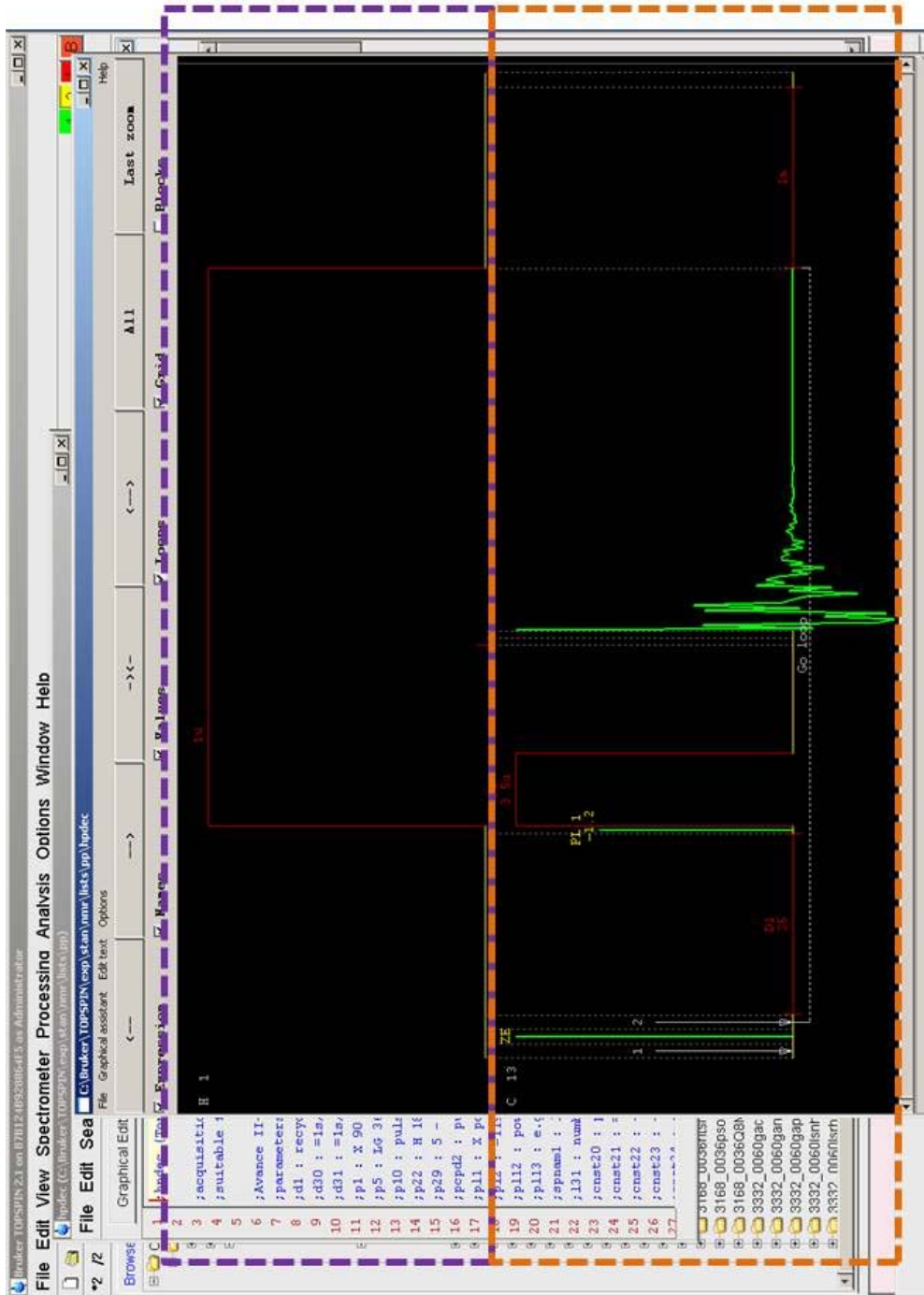


**Anexa 3.3.** Reprezentarea schematică și parametrii de achiziție a unui protocol cu un singur puls RF și decuplare.



În acest caz, canalul active este cel variabil (sau X), frecvența de rezonanță fiind calibrate pentru iradierea și înregistrarea spectrului  $^1\text{H}$ .

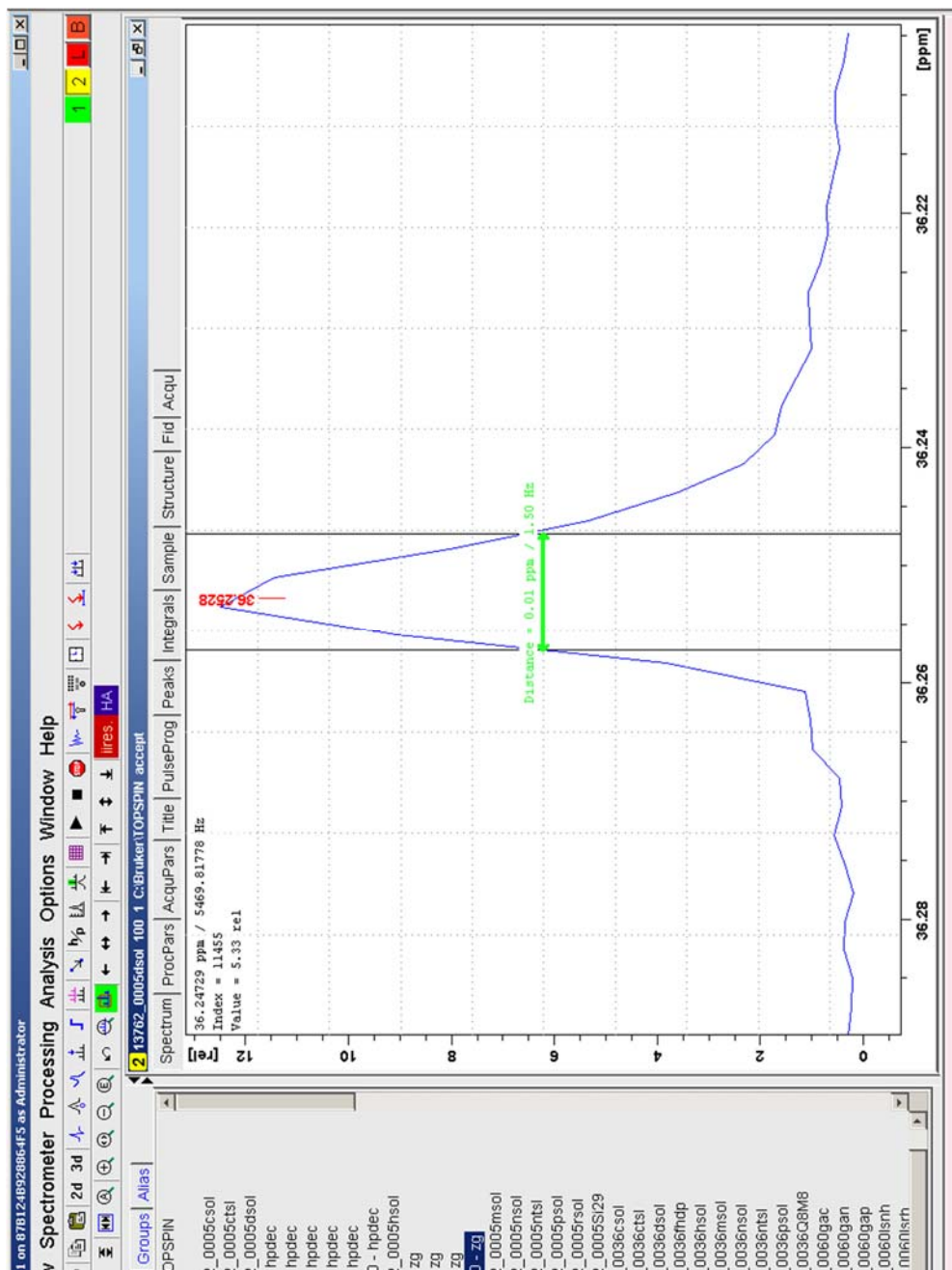
În imaginea următoare sunt delimitate cele două zone distincte ale canalelor RF dedicate investigații (partea de jos) și decuplării (partea de sus).







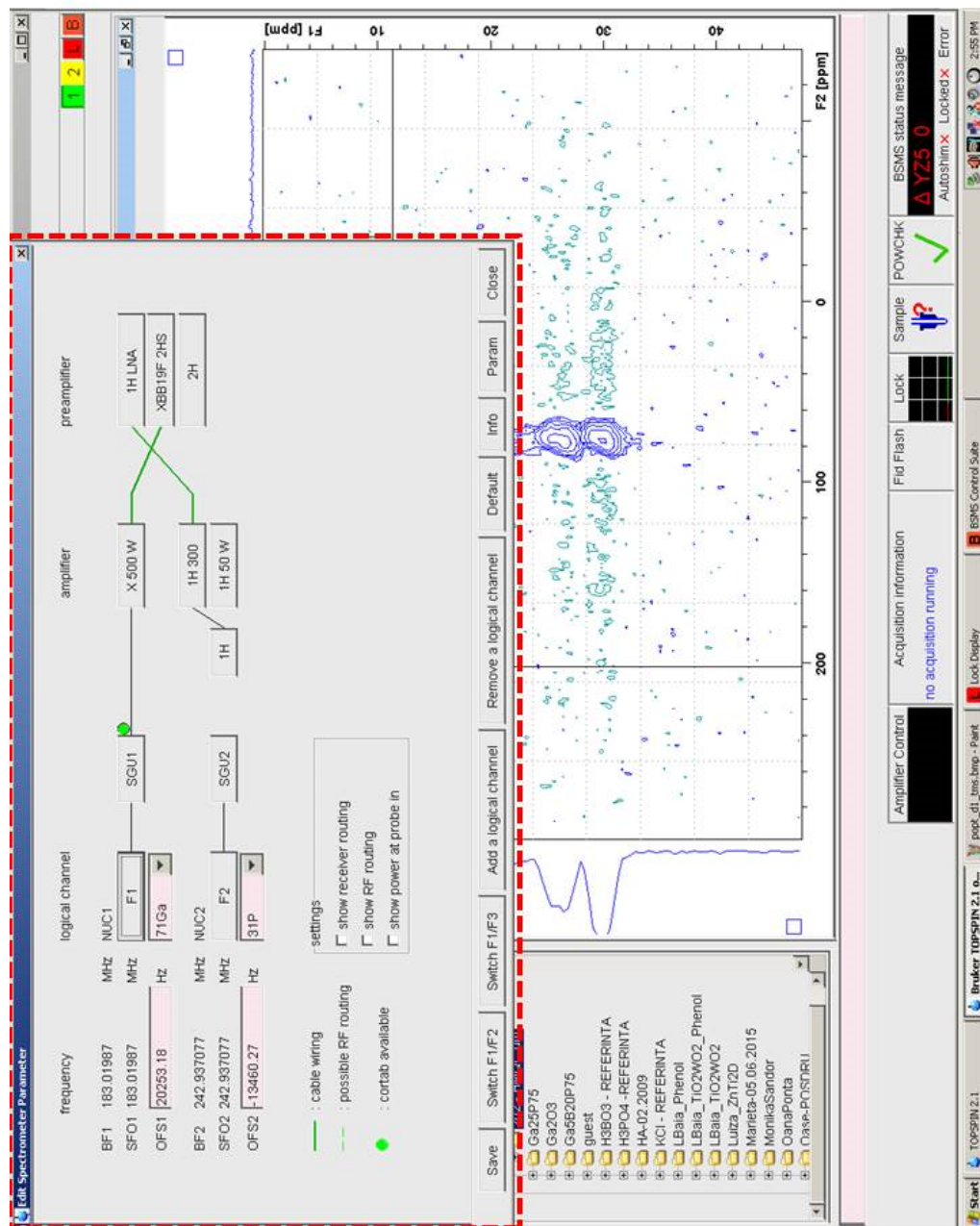
**Anexa 3.4.** Prezentarea în detaliu a spectrului  $^{13}\text{C}$  RUM RMN a compusului Adamantan ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ) folosit la omogenizarea câmpului magnetic aplicat.

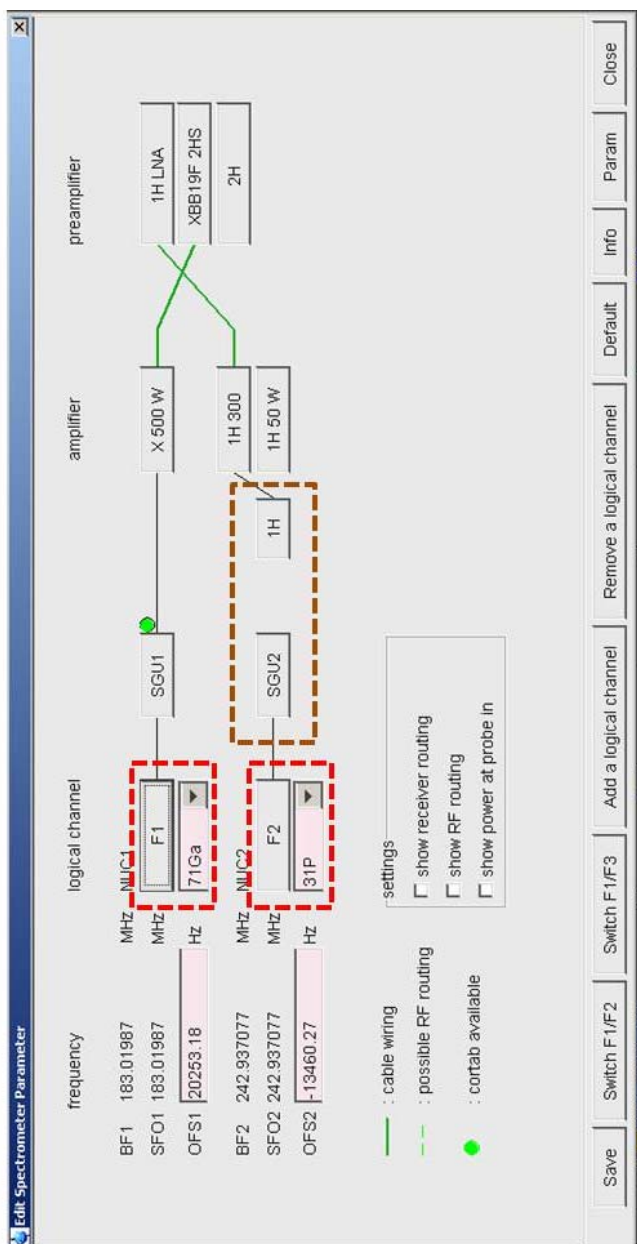




72

**Anexa 4.1.** Configurarea canalelor RF, secvența de puls și parametri de achiziție necesari a fi determinați pentru un experiment hetero-nuclear bidimensional.





Selectarea izotopilor de investigat și implicit al frecvențelor lor de rezonanță corespunzătoare câmpului magnetic la care are loc analiza se face prin decizia utilizatorului din interfața de achiziție EditSpectrometerParameter din programul TopSpin. Comanda de deschidere a interfeței menționate este „*edasp*”.

Din același meniu se configurează (conectarea logică) a componentelor canalelor RF. Utilizând mouse-ul se conectează componentele unui canal fizic cum sunt:

- canalul (ex. F1)
- generatorul semnalului (SGU – Signal Generator Unit)
- amplificatorul
- preamplificatorul

1 Ga25P75\_tt 202 1 C:\Bruker\TOPSPIN Flaviu

Spectrum ProcPars **AcquPars** Title PulseProg Peaks Integrals Sample Structure Fid Acqu

Installed probe: 3.2 mm MAS BB/1H H13762/0005

	F2	F1	Frequency axis
<b>Experiment</b>			
Width			
Receiver			
Nucleus			
Durations			
Power			
Program			
Probe			
Lists			
Wobble			
Lock			
Automation			
Miscellaneous			
User			
Routing			
▼ Experiment			
PULPROG	HMQC.dm	...	Current pulse program
AQ_mod	qsim		Acquisition mode
FnMODE		States	Acquisition mode for 2D, 3D etc.
TD	1024	128	Size of fid
NS	64		Number of scans
DS	4		Number of dummy scans
TD0	1		Loop count for 'td0'
▼ Width			
SW [ppm]	437.0697	47.7506	Spectral width
SWH [Hz]	100000.000	14500.000	Spectral width
IN_F [μs]		68.97	Increment for delay
AQ [s]	0.0051700	0.0044138	Acquisition time
FIDRES [Hz]	97.656250	113.281250	Fid resolution
FW [Hz]	125000.00		Filter width
▼ Receiver			
RG	1024		Receiver gain
DW [μs]	5.000		Dwell time
DWOV [μs]	2.500		Oversampling dwell time
DECIM	2		Decimation rate of digital filter
DSPFIRM	sharp(standard)		DSP firmware filter
DIGTYP	#ADC+ (digitizer not installed!)		Digitizer type
DIGMOD	digital		Digitization mode
DR	16		Digitizer resolution
DDR	0		Digital digitizer resolution
DE [μs]	4.50		Pre-scan delay

## Experimente de bază în spectroscopia RMN a sistemelor solide

1 Ga25P75\_t1 202 1 C:\Bruker\TOPSPIN Flavii

Spectrum ProcPars **AcqPars** Title PulseProg Peaks Integrals Sample Structure F1d Acq

Installed probe: 3.2 mm MAS BB/1H H13762/0005

Experiment	HPPRG	normal	Preamplifier gain
Width	PRGAIN	high	High power preamplifier gain
Receiver	DQDMODE	add	Digital quad detection mode
Nucleus	PH_ref [degree]	0.000	Receiver phase correction
Durations	OVERFLW	ignore	Accumulation overflow checking
Power	FRQLO3N	0	Observe frequency shift reduction
Program	▼ Nucleus 1		
Probe	NUC1	71Ga Edit... 31P	Observe nucleus
Lists	O1 [Hz]	20253.18 -13460.27	Transmitter frequency offset
Wobble	O1P [ppm]	88.528 -44.325	Transmitter frequency offset
Lock	SFO1 [MHz]	228.7964402 303.6608847	Transmitter frequency
Automation	BF1 [MHz]	228.7761870 303.6743450	Basic transmitter frequency
Miscellaneous	▼ Nucleus 2		
User	NUC2	31P Edit...	2nd nucleus
Routing	O2 [Hz]	-13460.27	Frequency offset of 2nd nucleus
	O2P [ppm]	-44.325	Frequency offset of 2nd nucleus
	SFO2 [MHz]	303.6608847	Frequency of 2nd nucleus
	BF2 [MHz]	303.6743450	Basic frequency of 2nd nucleus
	► Nucleus 3		
	► Nucleus 4		
	► Nucleus 5		
	► Nucleus 6		
	► Nucleus 7		
	► Nucleus 8		
	▼ Durations		

1 Ga25P75\_t1 202 1 C:\Bruker\TOPSPIN Flavii

Spectrum ProcPars **AcqPars** Title PulseProg Peaks Integrals Sample Structure F1d Acq

Installed probe: 3.2 mm MAS BB/1H H13762/0005

Experiment	D [s]	Edit...	Delays
Width	IN [s]	Edit...	Delay increment
Receiver	INP [μs]	Edit...	Pulse increment
Nucleus	HDDUTY [%]	20.0	Homodecoupling duty cycle
Durations	HDRATE	20	Oversampling during Homodecoupling
Power	PCPD [μs]	Edit...	CPD pulse length
Program	V9 [%]	5.00	Maximum variation of a delay
Probe	▼ Power		
Lists	PL [dB]	Edit...	Power level
Wobble	PLSTRT [dB]	-6	First step for PL switching
Lock	PLSTEP	0.1	Step width for PL switching
Automation	SHAPE	Edit...	Shaped pulse parameter
Miscellaneous	GRADIENT	Edit...	Gradient parameters
User	AMP [%]	Edit...	Amplitude of pulse
Routing	POWMOD	high	Power mode
	▼ Program parameters		
	L	Edit...	Loop counter
	CNST	Edit...	Constant used in pulse programs
	CPDPRG	Edit...	Composite pulse decoupling program (cpd)
	PHCOR [degree]	Edit...	Correction angle for phase program
	SUBNAM	Edit...	Name of subroutine
	ZGOTNS	-Dechotop	Acquisition (zg) options
	▼ Probe		
	QNP	1	QNP position
	RO [Hz]	20	Rotation frequency of sample
	MASR [Hz]	25000	MAS rotation rate
	TE [K]	373.0	Demand temperature on the temperature unit

# ANEXE

Ga25P75\_tt 202 1 C:Bruker\TOPSPIN\Flaviu

Spectrum ProcPars **AcquPars** Title PulseProg Peaks Integrals Sample Structure FID Acq

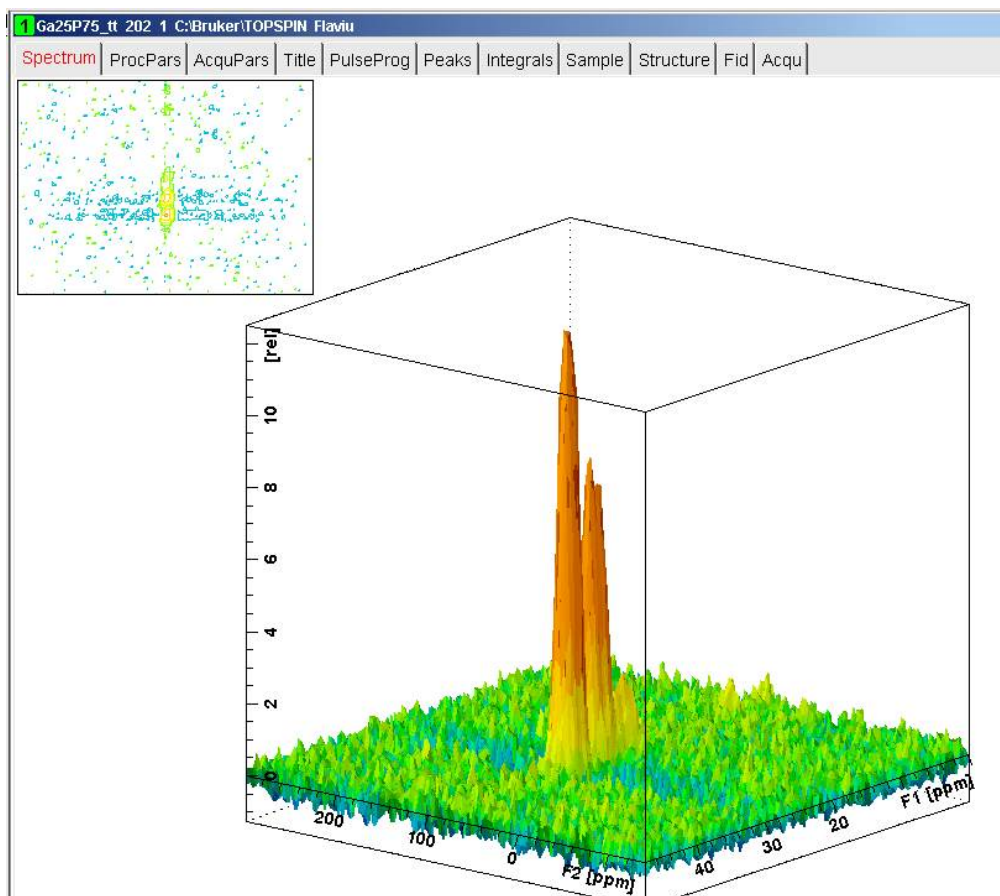
Installed probe: 3.2 mm MAS BB/1H H13762/0005

Experiment	TE3 [K]	300.0	3rd demand temperature on the temperature unit
Width	TEG [K]	300.0	Gradient temperature
Receiver	▼ Lists		
Nucleus	FQLIST	Edit...	Irradiation frequency lists
Durations	VALIST	valist ... E	Variable amplitude (power) list
Power	VCLIST	... E	Variable counter list
Program	VDLIST	... E	Variable delay list
Probe	VPLIST	... E	Variable pulse list
Lists	PHLIST	... E	Variable phase list
Wobble	VTLIST	... E	Variable temperature list
Lock	DSLST	... E	Dataset list
Automation	▼ Wobble		
Miscellaneous	WBSW [MHz]	10.0000000	Wobble sweep width
User	WBSW	1024	Number of wobble steps
Routing	▼ Lock		
	LOCNUC	off	Lock nucleus
	SOLVENT	chcl3	Sample solvent
	▼ Automation		
	AUNM	zg_only ... E	Acquisition AU program
	EXP		Experiment performed
	▼ Miscellaneous		
	GRDPROG	... E	Gradient program
	CHEMSTR	none	Molecule file for structure display (pdb, xyz, ...)
	▼ User parameters		
	USERA1	user	User acquisition par. 1
	USERA2	user	User acquisition par. 2
	USERA4	user	User acquisition par. 4
	USERA5	user	User acquisition par. 5
	▼ Routing		
	RSEL	Edit...	Routing between FCU's and Amplifiers
	RECCHAN	Edit...	Receiver channel
	PRECHAN	Edit...	Routing between Switchbox and Preamplifier
	RECSSEL	Edit...	Routing between SGU and receiver
	RECPRFX	Edit...	Fixed routing between receiver and preamplifier
	RECPRE	Edit...	Routing between receiver and preamplifier=Receiver channels
	PACOIL	Edit...	Routing between preamplifier and probe
	NLOGCH	1	Number of logical channels
	SWIBOX	Edit...	Routing between switchbox inputs and outputs
	FCUCHAN	Edit...	Routing between logical frequency channels and FCU's
	HPMOD	Edit...	Routing between amplifiers and preamplifier modules



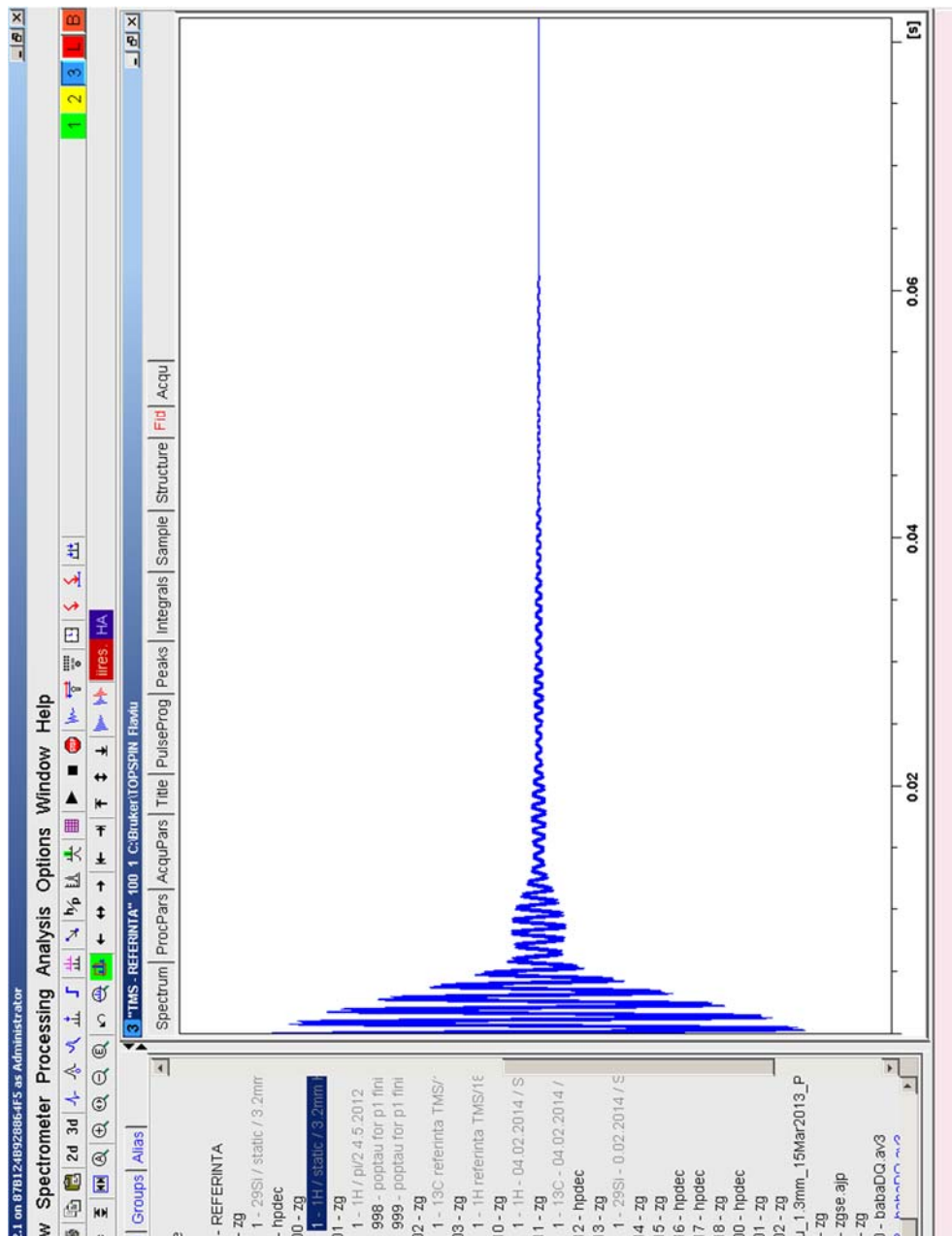


# ANEXE

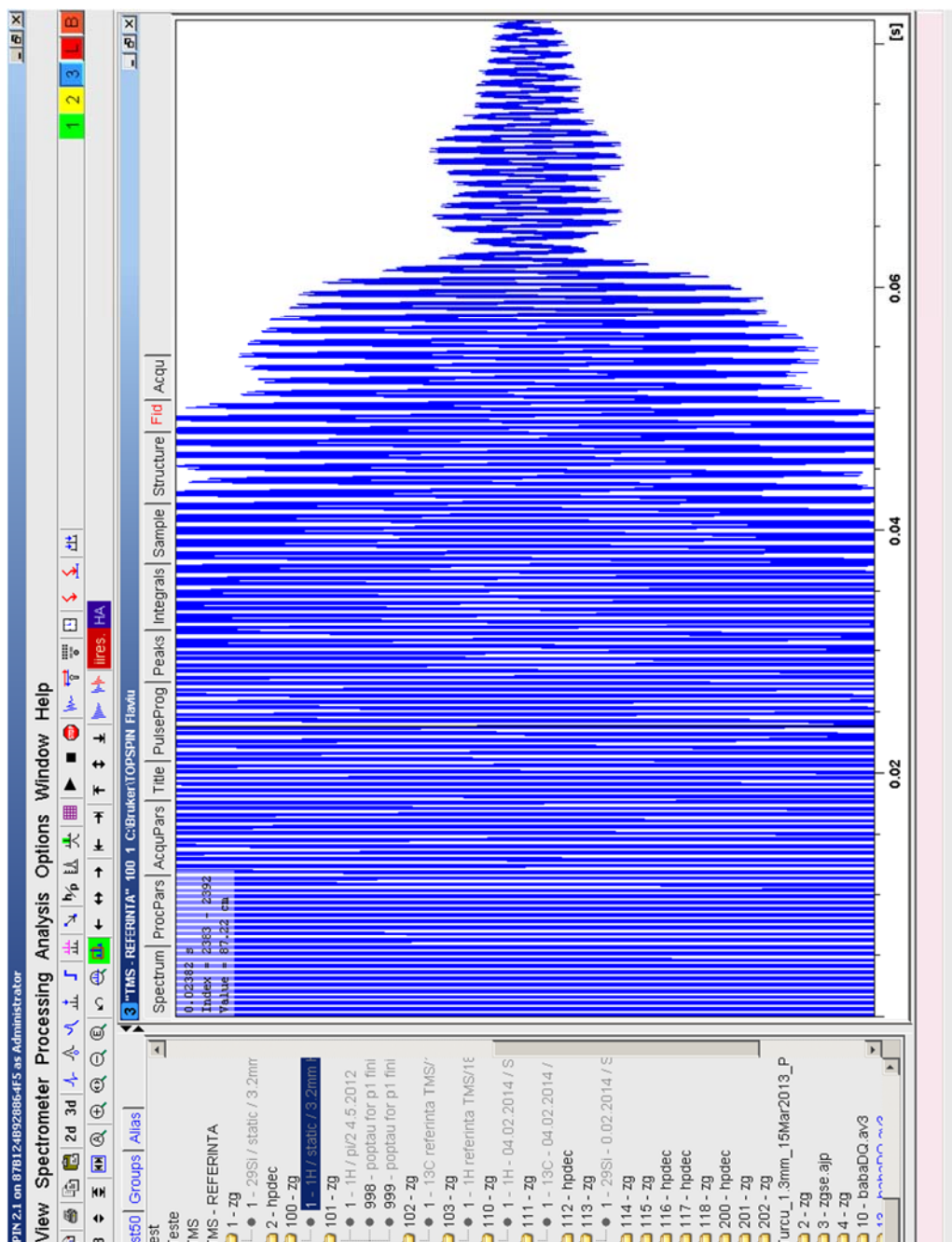




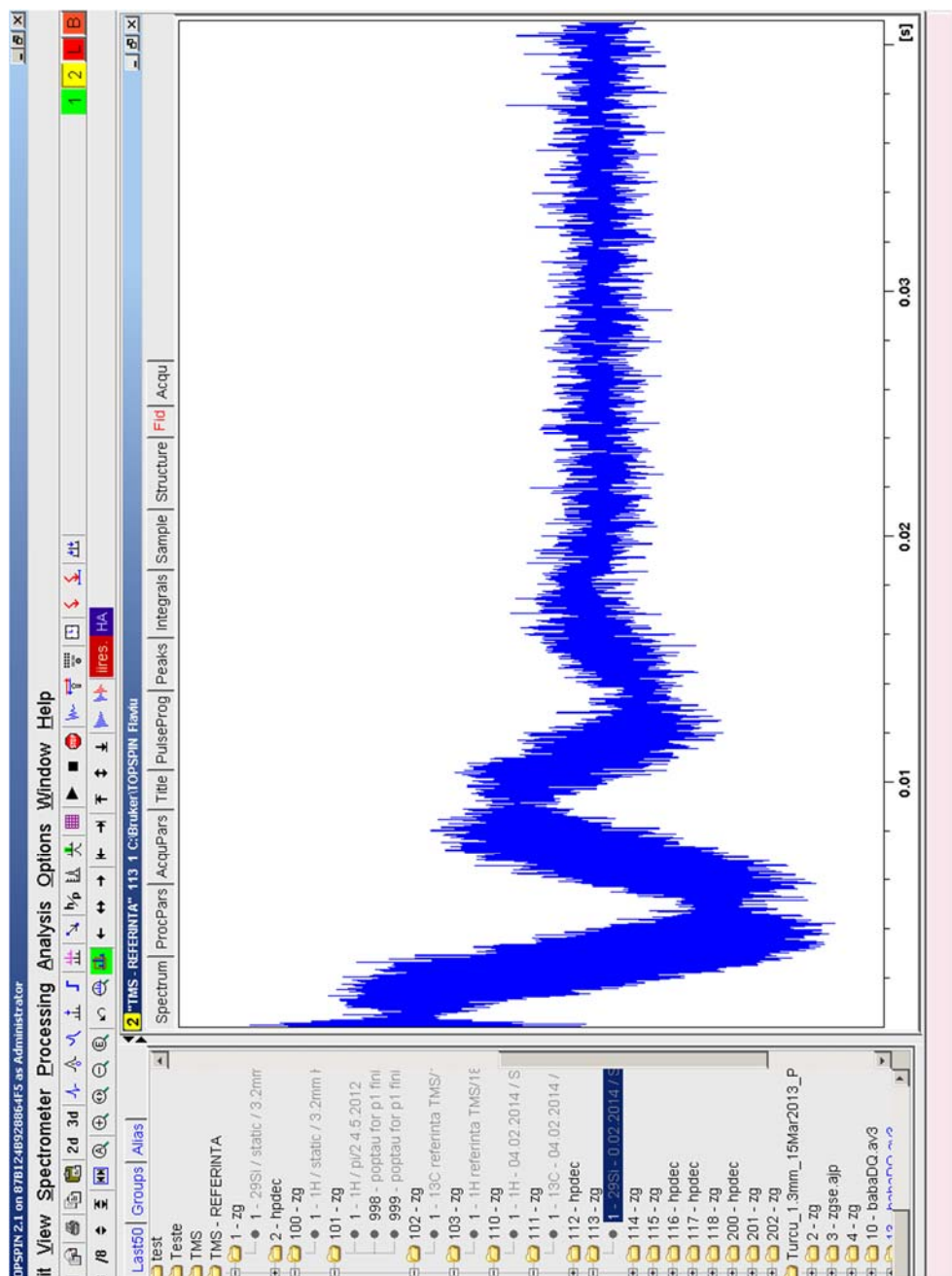
**Anexa 4.2.** În condițiile utilizării unui TD insuficient de lung, semnalul achiziționat este trunchiat ducând la fazare incorectă sau imposibilitatea fazării spectrului obținut după aplicarea transformatei Fourier.



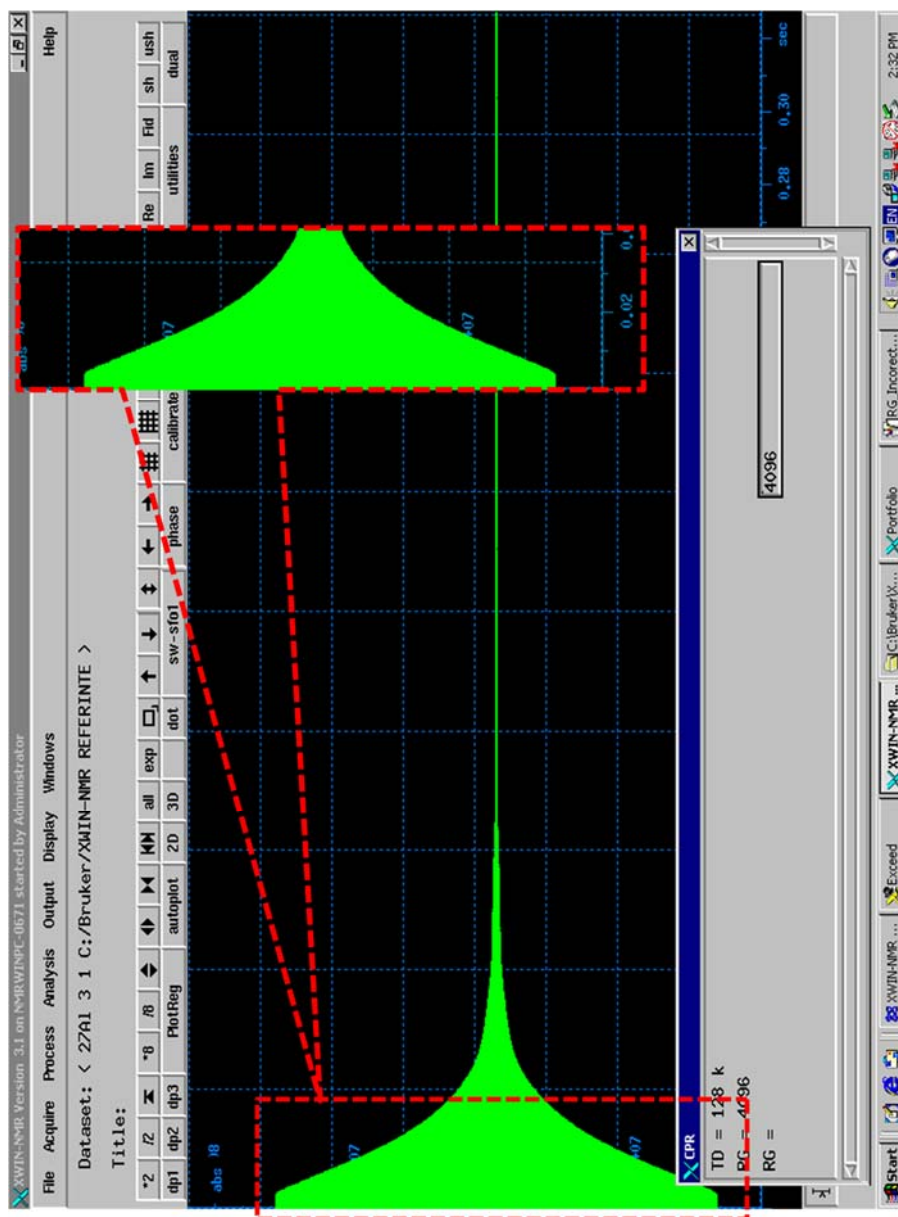
Aparent, semnalul achiziționat pe o perioadă de 80 de milisecunde este suficient de lung, însă la o amplificare vizuală a ferestrei de achiziție se observa ca semnalul achiziționat nu a decăzut complet.



Ca regulă de bază, semnalul achiziționat trebuie să descrească complet până la jumătatea perioadei de timp de achiziție. În imaginea următoare este prezentat semnalul  $^{29}\text{Si}$  RMN al compusului tetrametilsilan (TMS)



**Anexa 4.3.** Factorul de amplificare al receptorului (**RG**) se determină pornind de la o valoare ridicată și se micșorează până la o valoare care să permită înregistrarea întregului semnal. În imaginea următoare este prezentat un semnal care a fost achiziționat cu o valoare a **RG** de 4096 și astfel semnalul a fost trunchiat.





ISBN: 978-606-37-0122-1  
ISBN: 978-606-37-0123-8